UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1940-1941 N° 281

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DES GLUCIDES DU MATÉ

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

le Mai 1941

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION PHARMACIE)

PAR

LOUIS-GEORGES EL-TALAWY

Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :

MM. A SARTORY, Professeur, *Président*

LAPP, Professeur
CORDIER, Professeur } *Juges*

CLERMONT-FERRAND

IMPRIMERIES PAUL VALLIER

1941

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1940-1941 N° 281

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMIQUE DES GLUCIDES DU MATÉ

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

le Mai 1941

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION PHARMACIE)

PAR

LOUIS-GEORGES EL-TALAWY

Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :

MM. A SARTORY, Professeur, *Président*

LAPP, Professeur
CORDIER, Professeur } *Juges*

CLERMONT-FERRAND

IMPRIMERIES PAUL VALLIER

1941

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ✹
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✿
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⚖, ⚗, ✿.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ✹

PROFESSEURS

MM. A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ✹	Bactériologie.
LAVIALLE, ✻, I. ✿, ✹	Botanique.
VOLMAR, I. ✿	Chimie organique.
GUILLAUME, ✻, ⚗, I. ✿, ✹	Pharmacie galénique.
LAPP, I. ✿	Chimie analytique.
CORDIER, ✿	Pharmacie chimique.
SARTORY, ✹	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M. DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ✹

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. A. SARTORY	Hygiène.
LAVIALLE	Hydrologie.
VOLMAR	Chimie minérale.
GUILLAUME	Zoologie.
LAPP	Physique.
PRÉLOT	Législation et Déontologie.
CORDIER	Chimie biologique.
R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. COLLARD, ✻, ⚗, I ✿	Chimie pharmaceutique.
Mme LALLEMAND, ✿	Chimie et Physique.
LEDOUX	Bactériologie et Parasitologie.
JÆGER	Histoire Naturelle.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

ECOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

PROFESSEURS DE PHARMACIE

DIRECTEUR :

M. J. CASTAIGNE, C. ✻, I. ✾ ..... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

PROFESSEURS :

MM. L. BERT, I. ✾ ..... Chimie biologique.
Mme L. BLANQUET, ✻, I. ✾ ..... Physique.
MM. P. FEBVRE, ✾ ..... Pharmacie galénique.
J.-B. FOURNIER, I. ✾ ..... Matière médicale.
M. D. GAUTHIER, I. ✾ ..... Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✻, I. ✾ .... Hydrologie.
P. MORNAC, I. ✾ ..... Bactériologie et hygiène.
R. VAURS, ✾ ..... Histoire naturelle. Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLÉANT

M. G. DASTUGUE ..... Physiologie.

SECRÉTAIRE

M. G. CUVIER, I. ✾.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543525_0087

A M. LE PROFESSEUR R. SARTORY

PROFESSEUR DE MATIÈRE MÉDICALE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Expression de gratitude entière, admiration déférente et parfait dévouement.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE M. A. SARTORY

DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A MES JUGES :

M. LE PROFESSEUR Ch. LAPP

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

M. LE PROFESSEUR P. CORDIER

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Hommage de profonde gratitude.

A M. A. LEDOUX

Les sentiments de profonde gratitude pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans ce travail.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

En gage de ma plus vive et fidèle affection et de ma fervente gratitude.

A MES SŒURS

A MON FRÈRE SAMI

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SECONDAIRE DE SHEBIN EL-KOM

Je dédie ce travail.

A TOUTE MA FAMILLE ET A MES AMIS

A MADEMOISELLE RECEVEUR

En gage de ma reconnaissance et d'une amitié profonde et sincère.

AVANT-PROPOS

Ce travail, réalisé au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Strasbourg, fait suite à une série de thèses qui, ces dernières années, ont porté dans le même laboratoire, sur *Bergenia cordifolia, Sigesbeckia orientalis,* la nèfle et la corme.

Les événements, qui nous ont contraint à limiter considérablement nos recherches et à écourter notre thèse, nous ont aussi privé de la présence de notre Maître, M. R. Sartory, Professeur de Matière Médicale, actuellement prisonnier de guerre.

Nous regrettons vivement, qu'il n'ait pu diriger personnellement notre travail, avec sa haute compétence et son affabilité habituelle. Au savant et à l'ami fidèle de l'Egypte, nous tenons à exprimer ici, notre vive admiration et notre espoir d'une prochaine libération.

Nous adressons à M. le Professeur A. Sartory, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, l'assurance de notre vive et respectueuse reconnaisance, pour avoir bien voulu s'intéresser à notre modeste étude et accepter de présider le jury de notre thèse.

Nos sentiments de profonde reconnaissance s'adressent également à M. le Professeur Lapp et à M. le Professeur Cordier, qui ont bien voulu faire partie de notre jury.

Nous remercions aussi M. Ledoux, Chef de travaux, d'avoir, en l'absence de son Maître R. Sartory, guidé nos recherches avec sa bienveillance et sa sollicitude coutumières.

Nous ne saurions oublier M. Kocher, Assistant de Matière Médicale, dont l'aide nous a été particulièrement précieuse pour la correction de notre travail.

Enfin, qu'il nous soit permis, au moment de quitter la Faculté et la France, de rendre un hommage de respectueuse gratitude, à tous nos maîtres dévoués, dont l'enseignement nous fit connaître et aimer le travail et la recherche scientifique.

INTRODUCTION

Le Maté, Thé du Paraguay, Thé des missions, *Yerba mate, Yerba,* est une poudre assez grossière, préparée avec les feuilles et les jeunes sommités grillées de divers Ilex d'Amérique du Sud.

Historique :

Il est difficile de déterminer depuis quelle date le maté est utilisé. Il est certain que les Espagnols trouvèrent son usage déjà établi au moment de leur arrivée au Paraguay et qu'ils s'habituèrent si vite à lui que, de 1608 à 1768, les Jésuites établirent de nombreuses plantations, entre la province de Parana et l'Uruguay. On a également retrouvé au Pérou des restes de cette drogue dans d'anciennes tombes. Comme le maté n'existe pas au Pérou, on suppose qu'il a été très tôt un article d'échange.

Origine :

D'après Brown (4), ce sont cinq espèces d'Ilex — arbuste de la famille des Ilicacées — qui fournissent le maté : *Ilex paraguayensis* St. Hil., *Ilex fertilis* Reiss., *I. Humboldtiana* Bonpl., *I. ovalifolia* Bonpl. et *I. nigropunctata* Miers.

Loesener (25) indique un certain nombre de variétés d'*Ilex paraguayensis : I. amara* Vell., *I. affinis* Gardn., *I. theazans* Mart., *I. Cuyabensis* Reiss, *I. dumosa* Reiss, *I. diuretica* Mart., *I. Conocarpa* Reiss, *I. pseudothea* Reiss.

I. paraguayensis et les espèces voisines croissent spontanément au Paraguay, dans les provinces brésiliennes de Matto-Grosso, Parana, Santa-Catharina, et dans le territoire argentin des Missiones. On a fait des essais heureux d'acclimatation en Espagne, au Portugal et au Cap.

C'est au Paraguay que l'on rencontre le plus d'Ilex. Il y forme de véritables forêts d'arbustes de la taille d'un jeune chêne, toujours verts et ressemblant à nos lauriers.

Le maté est parfois falsifié avec *I. amara* qui provoque des coliques et avec des plantes autres que des Ilex : *Myrsine umbellata, M. floribunda* et certains *Canella.*

Culture :

La culture est très difficile, car la reproduction des Ilex ne peut se faire que par graines. Or, les graines germent très lentement : il faut parfois plusieurs années avant leur germination.

On facilite la germination en faisant passer les graines par le tube digestif des poules.

Jurgens (20) a fait l'observation suivante sur des graines mûres et bien propres : il les met en contact trois minutes avec de l'acide chlorhydrique concentré, les lave rapidement à l'eau et les sèche. La partie externe de la graine, qui est extrêmement dure, ayant été ramollie, la germination se fait beaucoup plus rapidement et ne demande qu'un mois et demi à deux mois.

Récolte :

C'est au Paraguay, à Villa Riva, à proximité des montagnes de Maracayu, que la récolte est la plus importante. Elle dure de Décembre à Août.

Les ouvriers indigènes ou « Yerbateros » sont rassemblés par de grandes sociétés qui exploitent les plantations et dont la plus importante est la « Yerba Compagnie ». Ces ouvriers partent en caravane avec du bétail et des vivres. Arrivés à la plantation, ils couchent dans une clairière : par beau temps en plein air dans des hamacs, par mauvais temps dans des huttes de terre battue. Leur nourriture leur parvient deux fois par semaine et consiste en riz, viande salée et pâtes. Ils doivent cueillir chaque jour 100 livres de feuilles fraîches. Les ouvriers ne touchent point d'argent liquide pendant la cueillette. Lorsque l'expédition est terminée, on les transporte à Assuncion, on les paie et ils rentrent chez eux.

Les sociétés, qui achètent à l'état l'exploitation des plantations, sont responsables de chaque arbre. Il est interdit d'abattre un arbre entier, ou même une forte branche. Comme on coupe tous les ans les branches les moins importantes, les arbres finissent par prendre l'aspect de nos saules.

On prépare, en Amérique du Sud, trois sortes de maté :

1° Sorte réservée aux Européens, appelée « prima Caà ».

On cueille les jeunes pousses et feuilles de l'année même. On sèche au soleil, ensuite on met en tas, puis en sacs pour conduire au moulin, où le tout est pulvérisé. Préparée ainsi, la drogue est verte et très

odorante. Les tiges des feuilles y sont laissées intentionnellement, parfois même on en rajoute, pour donner à l'infusion un goût astringent.

2° Sorte appelée « secunda Caà ».

On cueille les rameaux entiers de l'année précédente. On sépare les feuilles, sèche au soleil, pulvérise sur place par frottement à la main ou aux pieds et met en sacs.

3° Sorte utilisée par les indigènes.

On coupe les branches et on les fait passer sur la flamme d'un feu vif de bois de copahu, jusqu'à ce que les feuilles se recroquevillent et n'exsudent plus. On entasse alors les branches en tas d'un mètre à même la terre et on allume un feu à côté jusqu'à dessication complète. L'opération totale, que l'on appelle sapecage et qui est une sorte de torréfaction, dure environ un jour et demi. La couleur verte se transforme en brune et le goût amer se perd également en partie. Après refroidissement, les feuilles sont foulées aux pieds jusqu'à pulvérisation grossière, les branches sont cassées par les enfants et ajoutées. Cette qualité contient toujours du sable provenant de la préparation.

On peut aussi réaliser la torréfaction en suspendant les rameaux réunis en paquets, pendant deux jours au-dessus d'un torréfacteur des plus primitifs — tronc d'arbre dans lequel on entretient un petit feu de bois sec — ou d'une manière plus moderne, en utilisant un torréfacteur de métal.

Préparation :

On se sert d'un récipient appelé « Maté » dont le nom a passé à la préparation et même à la drogue. Ces récipients sont formés par une citrouille en forme de bouteille, contenant environ 250 $^{c}/_{m^3}$. Il existe des récipients plus précieux, dont le bas est teinté en noir et le haut d'argent ciselé.

On remplit le quart du récipient de maté et verse un peu d'eau froide. On laisse macérer environ deux minutes, puis on remplit d'eau bouillante. Ensuite, on aspire le liquide avec un instrument appelé « bombilla », espèce de tuyau élargi en passoire. Si le maté est de bonne qualité, on peut rajouter jusqu'à quatre fois de l'eau bouillante et la mousse formée reste jaune. Pour la très bonne qualité, on peut rajouter jusqu'à huit fois de l'eau bouillante. La qualité de troisième ordre, enfin, est épuisée après deux ou trois fois.

Au Paraguay, on prépare parfois le maté à l'eau froide. Il a alors une action déplorable sur le système nerveux. C'est pour cette raison que le Président Lopez interdit son usage et le punit de mort durant la guerre du Paraguay, de 1864 à 1870.

On le prend tel quel au Paraguay, mais en Argentine et au Brésil on le sucre. On ajoute parfois du rhum de la Jamaïque et on peut le préparer avec du lait bouillant.

Usage :

Dans toute l'Amérique Centrale et l'Amérique du Sud, on ne boit presque jamais d'eau, mais toujours du maté et cela à n'importe quel moment de la journée : c'est la boisson nationale de l'Européen comme de l'indigène.

Sur la table du riche, comme sur celle du pauvre se trouve en permanence la bouteille à maté avec le bombilla — un seul récipient, qui est continuellement rempli par un domestique. On considère comme une injure grave pour le voisin le fait d'essuyer l'embout du bombilla avant de l'utiliser.

De bonne heure, les voyageurs l'ont introduit en Europe. Dès 1846, on l'utilisait déjà régulièrement en Angleterre, comme le thé de Chine.

Menier (26) mentionne que l'exportation du maté pour le Brésil représente, en 1855, environ 640.000 francs ; en 1865, 3.500.000 francs ; en 1869, plus de 6 millions.

Ces dernières années, en Amérique du Sud, les tractations sur le maté s'exprimaient par un chiffre d'affaires annuel supérieur à 15 millions de dollars. Le Brésil exportait à lui seul près de deux cent mille tonnes de ce produit par an ; en Allemagne, la vente du maté atteint le cinquième de la vente du thé.

Il est vraisemblable, que dans le monde entier, plus de cent millions de personnes consomment régulièrement ce produit.

Propriétés :

Tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître au maté une action stimulante et vivifiante. C'est ainsi que chez les indiens qui parcourent les pauvres étendues des pampas ou les hautes régions des Cordillères, le maté remplace souvent nourriture et boisson : ils mastiquent une bouchée de maté qui tue véritablement la faim et dissipe la fatigue.

Il a également une action diurétique certaine et aurait une influence favorable sur le diabète, d'après Monin (27).

D'Arsonval et Couty (10) ont pu constater que le maté à doses répétées modifie, par un mécanisme inconnu, la composition du sang artériel comme du sang veineux : la concentration en oxygène et acide carbonique est fortement diminuée, jusqu'à atteindre 1/2 à 1/3 des valeurs normales.

Ses propriétés semblent au total comparables à celles du thé ou du café, mais il semble moins excitant et moins toxique.

La constitution chimique et l'action pharmacodynamique du maté, ce produit dont la consommation est déjà si importante, sont encore mal connues. C'est ainsi que les diverses analyses constatent la présence de composés physiologiquement actifs, tels que la choline, les tanins, les sels alcalins, les sels de magnésium et de manganèse, mais les teneurs indiquées sont extrêmement variables. D'autre part, la constitution de son principal principe actif semble encore discutée : caféine pour les uns, matéine, isomère de la caféine, pour les autres ; le problème subsiste.

Nous avons voulu, par le présent travail, apporter notre contribution à l'étude chimique des glucides.

ÉTUDE DES GLUCIDES DU MATÉ

La nomenclature actuelle désigne sous le nom de glucides, les sucres réducteurs et les composés donnant par hydrolyse un ou plusieurs sucres réducteurs.

On les divise en deux groupes :

1° Les oses : sucres réducteurs non hydrolysables ;

2° Les osides : composés donnant par hydrolyse un ou plusieurs oses.

Nous avons basé l'exposé de notre travail sur cette classification et distingué trois parties :

I. — Drogue et technique générale utilisées. Données préliminaires.

II. — Etude des oses.

III. — Etude des osides.

PREMIÈRE PARTIE

DROGUE ET TECHNIQUE GÉNÉRALE UTILISÉES DONNÉES PRÉLIMINAIRES

CHAPITRE PREMIER

LA DROGUE UTILISÉE

Nous avons utilisé un maté commercial, qui nous a été fourni gracieusement par le Comptoir International du Maté (a), à qui nous voulons exprimer ici toute notre reconnaissance.

La drogue était constituée par des feuilles brisées en fragments grossiers, accompagnées des pétioles. L'ensemble présentait une coloration vert brun. Le produit était demi-torréfié.

Nous avons déterminé tout d'abord l'humidité du maté.

Dosage de l'humidité :

5 grammes de maté finement pulvérisé au préalable sont exactement pesés dans un pèse-filtre sec et taré. On porte à l'étuve jusqu'à poids constant (6 heures environ) et on laisse refroidir dans un dessicateur à acide sulfurique. La perte en eau a été pour une moyenne de deux dosages de 8,6 %.

Bien que la torréfaction partielle, à laquelle avait été soumis notre produit, ait probablement assuré sa stabilisation brutale, nous avons voulu, pour plus de précautions, employer les procédés habituels de stabilisation et détruire ainsi les diastases d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse.

Stabilisation du maté :

Nous avons utilisé la méthode décrite par BOURQUELOT.

Dans un ballon de deux litres, muni d'un réfrigérant ascendant, nous avons versé 1.000 cm^3 d'alcool et ajouté 5 grammes de CO^3Ca pour saturer les acides organiques libres de la plante.

(a) 36, Avenue Hoche, Paris.

Nous avons porté à l'ébullition et introduit 200 grammes de maté peu à peu et sans interrompre l'ébullition de l'alcool. Nous avons maintenu l'ébullition 15 minutes.

Nous avons ainsi stabilisé 1.000 grammes de maté, et obtenu après filtration une colature et un résidu.

Le résidu a été séché à l'air, puis à l'étuve à 45°. La colature a été distillée dans le vide à 45° et l'extrait sec obtenu a été joint au résidu précédent.

Résidu et extrait sec réunis, ont alors été homogénéisés et finement pulvérisés : la poudre obtenue représente sensiblement le maté primitif. C'est sur elle que nous avons effectué toutes nos manipulations.

Pour pouvoir ramener nos résultats au maté initial, nous avons déterminé la

Perte à 100° du maté stabilisé :

5 grammes de maté stabilisé sont exactement pesés dans un pèse-filtre sec et taré. On porte à l'étuve jusqu'à poids constant (6 heures environ) et on laisse refroidir dans un dessicateur à acide sulfurique. La perte a été, pour une moyenne de deux dosages, de 7,8 %.

CHAPITRE II

TECHNIQUE GENÉRALE UTILISÉE

Il est particulièrement difficile et cependant indispensable d'identifier et de doser séparément les divers composés d'un végétal. Cela tient à la complexité de ces composés et au chevauchement de leurs propriétés.

Deux méthodes générales d'analyse cependant, basées toutes deux sur l'emploi de dissolvants successifs, assurent une séparation parfois peu sensible, mais néanmoins fort utile.

La première méthode que l'on utilise généralement est indiquée par Dragendorff et Schalgdenhauffen (13). Elle comporte des épuisements successifs de la drogue par l'éther de pétrole, l'éther sulfurique, l'alcool absolu, l'eau neutre, l'eau alcaline, les réactifs cellulosiques. Faute d'éther de pétrole, nous n'avons pu appliquer cette méthode.

Nous avons alors suivi, en la modifiant parfois quelque peu et l'adaptant à nos possibilités, la deuxième technique due à Allen (1), qui prévoit des épuisements successifs par la benzine, l'alcool méthylique, l'eau neutre, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau bromée et NH^3.

Cette méthode a constitué en quelque sorte le fil directeur de notre analyse. Nous avons dû cependant compléter les recherches qu'elle permet par des recherches directes sur le maté.

MARCHE GÉNÉRALE DE L'ANALYSE

100 grammes de maté stabilisé sont traités au Soxhlet pendant 6 heures (jusqu'à obtention d'un liquide extractif incolore), par la benzine bouillante. Le liquide extractif est refroidi. On obtient :

Une solution **A** qui contient :

Glucosides ;
Alcaloïdes ;
Acides organiques libres ;
Chlorophylle ;
Résines ;
Huiles fixes ;
Huiles essentielles ;
Cires.

Un résidu **A**. Celui-ci est desséché à 100°, puis extrait à nouveau au Soxhlet pendant 28 heures (jusqu'à obtention d'un liquide extractif incolore) par l'alcool méthylique pur. On obtient :

Une solution **B** qui contient :

Sels minéraux ;
Tanins ;
Acides organiques ;
Alcaloïdes ;
Glucosides ;
Pigments ;
Sucres ;
Résines.

Un résidu **B**. Celui-ci est desséché à 100° et mis à macérer à froid avec 200 ‰ d'eau froide, que l'on renouvelle toutes les 24 heures jusqu'à ce que le macéré soit incolore (20 jours). On filtre et obtient :

Une solution **C** qui contient :

Protéines ;
Gommes ;
Matières pectiques ;
Amidon ;
Pigments hydrosolubles.

Un résidu **C**. Celui-ci est lavé à l'alcool, séché et macéré 24 heures avec 1.000 ‰ SO^4H^2 à 2 %. La macération est filtrée. Le résidu est mis à macérer à nouveau 24 heures avec 1.000 ‰ SO^4H^2 à 2 %. On filtre, réunit les liqueurs filtrées et on obtient :

Une solution **D** qui contient :

Dextrines et maltose néoformés ;
Protéines ;
Acides organiques libres ou non.

Un résidu **D**. Celui-ci est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, égoutté, séché à 100° et pesé. On fait bouillir 2 heures avec 1.500 ‰ NaOH 1%, filtre et obtient :

Une solution **E** qui contient :

Protéines ;
Matières pectiques ;
Cutine ;
Humus.

Un résidu **E** qui contient :

Lignine ;
Pigments ;
Cellulose.

Traitement de la Solution **A**

La solution est concentrée, puis amenée avec de la benzine à 250 ‰
1 ‰ → 0 gr. 40 de maté

Part 1 de 20 ‰

Evaporation à sec :

Extrait sec benzénique total.

Reprise par 50 ‰ d'eau, filtration, dessication du filtrat et du résidu :

Extrait benzénique soluble.

Extrait benzénique insoluble.

Part 2 de 100 ‰

Evaporation à sec et mise en suspension aqueuse. Détermination du pouvoir réducteur avant et après hydrolyse :

Hétérosides solubles dans la benzine.

Traitement de la Solution **B**

La solution est concentrée, puis amenée avec de l'alcool méthylique à 1.000 ‰m³.
1 ‰m³ → 0 gr. 10 de maté.

Parts 1 et 2 de 50 ‰m³	Part 3 : 900 ‰m³								
Evaporation à sec :	Evaporation à sec, reprise par 500 ‰m³ d'eau distillée Filtration qui donne un résidu **B'** et une solution **B'**								
Extrait sec alcoolique total.	Résidu **B'** → 90 gr. maté.	La solution **B'** est amenée à 500 ‰m³ 1 ‰m³ → 0 gr. 18 de maté							
Reprise par 50 ‰m³ d'eau, filtration, desssication des résidus et des filtrats :	Détermination du pouvoir réducteur d'une suspension aqueuse, avant et après hydrolyse :	Part 1	Parts 2 et 3	Part 4	Parts 5 et 6	Parts 7 et 8	Part 9	Part 10	Part 11	Part 12
Extrait alcoolique soluble.	*Hétérosides solubles dans l'alcool méthylique, insoluble dans l'eau.*	20 ‰m³ Evaporation à sec : *Extrait alcoolique soluble:*	20 ‰m³ Précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal. Elimination du zinc en excès. Evaporation : *Extrait alcoolique soluble moins tanins.*	100 ‰m³ Défécation au sous-acétate de Pb. Agitation avec du noir animal en milieu acétique : *Solution **S** p^r recherche qualitative des sucres.*	20 ‰m³ Détermination du pouvoir réducteur par Bertrand : *Matières réductrices.* *Sucres.*	20 ‰m³ Dosages des *tanins* par méthode Caspeni-Sisley.	10 ‰m³ Dosage des *tanins* par méthode Jean-Boudet.	50 ‰m³ Dosage des *tanins* par méthode au formol.	25 ‰m³ Dosage des *tanins* par méthode d'Allen.	10 ‰m³ Détermination du chiffre mousse : *Saponine.*
Extrait alcoolique insoluble.										

Traitement de la Solution **C**

La solution est concentrée, puis amenée avec de l'eau distillée à 200 %m³
1 %m³ correspond à 0 gr. 50 de maté.

Part 1 20 %m³	Part 2 10 %m³	Part 3 60 %m³	Part 4 50 %m³
Evaporation à sec : *Extrait sec de la solution «eau neutre»*	*Recherche qualitative de l'amidon.*	Pouvoir réducteur par Bertrand : *matières réductrices initiales.* 40 %m³. Hydrolyse de 3 heures en présence SO^4H^2 5 % et détermination du pouvoir réducteur par Bertrand : *matières réductrices après hydrolyse* La différence entre le pouvoir réducteur avant et après hydrolyse : *polyholosides.*	Acidification par HCl 1/10 et traitement par l'alcool à 95° : formation d'un précipité qui est séché et pesé : *Gommes + matières pectiques.* Le précipité précédent repris par l'eau est soumis à l'ébullition pendant 1 heure. Par addition d'acide acétique et $CaCl^2$ on a un précipité qui est séché et pesé : *Matières pectiques.*

Traitement de la Solution **D**

La solution est neutralisée par CO^3Ca, filtrée, concentrée et amenée avec de l'eau distillée à 250 %m³. — 1 %m³ correspond à 0 gr. 40 de maté.

Part 1 - 20 %m³	Part 2 : 60 %m³
Evaporation à sec : *Extrait sec de la solution « eau acide ».*	Pouvoir réducteur par Bertrand : matières réductrices initiales. Hydrolyse de 24 heures en présence SO^4H^2 5 % et détermination du pouvoir réducteur par Bertrand : matières réductrices après hydrolyse. La différence entre le pouvoir réducteur avant et après hydrolyse : *polyholosides.*

Traitement de la Solution **E**

La solution est concentrée, puis amenée avec de l'eau distillée à 250 %m³.
1 %m³ correspond à 0 gr. 40 de maté.

Sur 50 %m³ :

— Acidification par HCl 1/10 et traitement par l'alcool à 95° ; formation d'un précipité qui est séché et pesé :

gommes + matières pectiques.

— Le précipité précédent, repris par l'eau, est soumis à l'ébullition pendant 1 heure. Par addition d'acide acétique et $CaCl^2$, on a un précipité qui est séché et pesé : *matières pectiques.*

Note. — Toutes les concentrations de solutions sont faites dans le vide à une température de 45°.

CHAPITRE III

DONNÉES PRÉLIMINAIRES

Le tableau suivant résume les données préliminaires :

Humidité à 100° pour 100 gr. de maté initial....	8 gr. 6	
	Pour 100 gr. de Maté stabilisé	
Perte à 100° du Maté stabilisé.....	7 gr. 8	
Extrait sec de la solution A : Extrait sec benzénique (a)	8 gr. 37	
Fraction soluble dans l'eau.....	.....	0 gr. 29
Fraction insoluble dans l'eau.....	.....	8 gr. 10
Extrait sec de la solution B : Extrait sec alcoolique (a)	18 gr. 12	
Fraction soluble dans l'eau.....	.....	14 gr. 68
Fraction insoluble dans l'eau.....	.....	2 gr. 86
Extrait sec de la solution B' : Solution B évaporée à sec et reprise par l'eau (a).....	.....	13 gr. 44
Extrait sec de la solution C : Extrait sec de la solution « eau neutre » (a).....	8 gr. 60	
Extrait sec de la solution D : Extrait sec de la solution « eau acide » (a).....	13 gr. 86	
Résidu D	37 gr. 22	
Résidu E : Lignine + Cellulose + Pigments.....	.....	18 gr. 89

(a) L'extrait est obtenu par évaporation de la solution et dessication à 100°, jusqu'à poids constant (6 à 8 heures).

Deuxième Partie

LES OSES

Les oses ou glucoses sont des sucres réducteurs non hydrolysables, que l'on peut définir avec Polonovski et Lespagnol (29) : des aldéhydes ou des cétones, contenant plusieurs hydroxyles alcooliques, dont un voisin du carbonyle.

On les subdivise en aldoses et cétoses, suivant qu'ils portent une fonction aldéhyde ou cétone.

On les classe suivant le nombre d'atomes de carbone de leur molécule porteurs d'une fonction oxygénée — alcoolique ou carbonylique — en bioses, trioses, tétroses, pentoses et hexoses.

Ils sont généralement actifs sur la lumière polarisée. Ils sont alors désignés par les lettres - d ou - l, quel que soit leur pouvoir rotatoire propre, suivant qu'ils dérivent de l'aldéhyde glycérique droite ou gauche, par application successive de la synthèse des cyanhydrines.

La structure cyclique des termes supérieurs est aujourd'hui définitivement acquise : par réaction entre un oxhydrile de l'aldéhyde sous forme hydrate et un oxhydrile alcoolique, il y a création d'un pont oxydique. Toutes les formes prévues par la théorie n'ont pas été observés, mais deux sont connues avec certitude :

— la forme pyranique stable : pont oxydique en 1 - 5 pour les aldoses, en 2 - 6 pour les cétoses.

— la forme furanique instable : pont oxydique en 1 - 4 pour les aldoses, en 2 - 5 pour les cétoses.

Cette structure cyclique crée également une isomérie géométrique en raison de la position variable dans l'espace, de l'oxhydrile porté par le carbone 1, par rapport à l'oxhydrile du carbone 2. La forme cis est appelée α, la forme trans β.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que deux observations concernant les oses du maté. D'après Kunz-Kause (24), cette plante contiendrait un sucre réducteur, mais inactif sur la lumière polarisée. D'après König (22), le taux des « sucres » de la drogue serait de 2,38 %. Enfin, d'après Planchon-Bretin, cette teneur serait, exprimée en glucose, de 6 %.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHE QUALITATIVE

Nous avons utilisé pour nos essais 100 $c.c.^3$ de solution B', déféqués à 1/5 par le sous-acétate de plomb et décolorés par 2 gr. de noir animal en présence de 5 gouttes d'acide acétique pour éviter l'adsorption des sucres (12) : solution S.

A. — Réactions Générales :

Caractérisation des hydrates de carbone Molisch.

Si l'on ajoute à 1 $c.c.^3$ d'une solution d'hydrate de carbone, 2 gouttes d'une solution alcoolique d'α naphtol à 20 %, puis 1 $c.c.^3$ SO^4H^2 concentré le long du tube à essai, il se développe à la zone de contact une coloration violette.

L'addition d'eau amène la production d'un précipité bleu violet. Ce précipité est soluble en jaune dans l'éther, l'alcool et les alcalis.

La solution S donne une réaction positive.

Réduction de la liqueur de Fehling.

3 $c.c.^3$ de solution S + 3 $c.c.^3$ de liqueur de Fehling, portés à l'ébullition déterminent l'apparition d'un précipité rouge.

Action caramélisante des alcalis Bertrand.

L'ébullition de 2 $c.c.^3$ de solution S + 2 $c.c.^3$ de soude à 30 % donne une coloration jaune pâle due à la formation de caramel.

Réduction de l'acétate neutre de cuivre.

Les trois principaux sucres en C^6 (glucose, fructose, galactose), se distinguent des sucres en C^{12} (saccharose, lactose et maltose), en ce que, bouillis pendant quelques instants avec une solution à 5 % d'acétate neutre de cuivre, ils le réduisent en fournissant un précipité rouge d'oxyde cuivreux.

5 $c.c.^3$ de solution S + 5 $c.c.^3$ d'acétate de cuivre à 5 % donnent, à l'ébullition, un précipité rouge.

B. — Différenciation Pentoses-Hexoses :

Réactions de Bertrand à l'orcine et à l'aniline acétique.

Par distillation d'un ose en présence HCl ou SO^4H^2 dilué, on obtient une aldéhyde cyclique, furfurol pour les pentoses, méthyl-furfurol pour le rhamnose ou méthylpentose, hydroxymethylfurfurol pour les hexoses. Ces aldéhydes donnent des réactions colorées différentes et permettent de différencier l'ose primitif.

Les pentoses donnent une coloration violet bleu avec l'orcine, rouge vif avec l'aniline acétique.

Les hexoses donnent une coloration rouge orangé avec l'orcine, jaune orangé avec l'aniline acétique.

Le rhamnose donne une coloration jaune avec l'aniline acétique.

— On distille 10 $\%m^3$ de solution S en présence de 50 $\%m^3$ HCl 1/3 et recueille 15 $\%m^3$ de distillat.

— 2 $\%m^3$ HCl concentré + 1 goutte distillat + quelques milligrammes d'orcine, portés à 40°, ne donnent aucune coloration.

— La même réaction avec 2 $\%m^3$ de distillat ne donne pas non plus de coloration.

— 2 $\%m^3$ de distillat + 5 gouttes CH^3COOH + 1 goutte d'aniline donnent une coloration jaune pâle.

Réaction de Betti.

— Le β naphtol en solution sulfurique développe :
une coloration bleue de la couche sulfurique avec les sucres en C^5.
aucune coloration dans la couche sulfurique avec les sucres en C^6.

— 2 $\%m^3$ de solution S + 2 $\%m^3$ d'acide sulfurique β naphtolé à 5 % donnent une coloration bleue de la couche sulfurique.

C. — Différenciation Aldoses-Cétoses.

Réaction de Selivanoff.

— 2 $\%m^3$ de réactif résorcinique (a) + 2 $\%m^3$ d'une solution d'ose + 2 $\%m^3$ HCl concentré sont portés 2 minutes dans un bain-marie bouillant.

(a) Dissoudre 2 gr. de résorcine pure dans 100 $\%m^3$ d'eau et ajouter 1/2 $\%m^3$ SO^4H^2.

En présence de cétoses, on observe une couleur rouge plus ou moins intense, et un précipité de même couleur. Par addition d'un égal volume d'alcool, le précipité disparaît et la solution reste colorée en rouge.

Dans les mêmes conditions, le glucose et le galactose ne donnent qu'une teinte jaunâtre faible.

La réaction est positive avec les chlorates, les acides tartrique, tartronique et glycérique.

— La solution S donne une coloration rose-rouge peu intense.

Réaction de Rosenthaler.

— Une solution de cétose, chauffée en présence de HCl concentré et de vanilline, donne une coloration rose.

— 2 %m³ de solution S + 2 %m³ HCl concentré + quelques milligrammes de vanilline donnent, par chauffage, une coloration rose.

Réaction de Berg.

— 2 à 3 centigrammes de sucre en essai sont additionnés de 10 %m³ d'eau bromée récente et saturée à froid. On chauffe 10 minutes au bain-marie à 60-70°, puis porte rapidement à l'ébullition pour chasser l'excès de brome. Au liquide incolore, on ajoute 10 %m³ de réactif de Berg (a).

Les aldoses donnent une coloration jaune, les cétoses ne donnent pas la réaction.

— 5 %m³ de solution S, traités dans ces conditions, développent une coloration jaune.

D. — Recherche systématique :

Formation d'osazone ou d'hydrazone :

Naguib (28) utilise l'action de la phénylhydrazine ou de ses dérivés pour séparer et caractériser les sucres. Faute de dérivés de la phénylhydrazine, nous n'avons pu appliquer sa méthode, mais avons utilisé ses observations.

— 10 %m³ de solution S sont additionnés de 2 %m³ du réactif (phénylhydrazine, 1 gr. , Acide acétique, 1 gr. , Eau distillée, q.s.p.,

(a) $FeCl^3$ officinal : 2 gouttes.
HCl : 2 gouttes.
Eau distillée : 100 %m³.

10 %m³), et abandonnés 24 heures à froid. On filtre : le résidu peut contenir la mannose hydrazone et la xylose hydrazone.

— Le filtrat est maintenu 1 heure au bain-marie à 100°. On filtre alors, garde le filtrat et lave le résidu à l'eau distillée bouillante, puis à l'alcool méthylique. Ce résidu peut contenir la glucosazone = fructosazone et la galactosazone.

— Le filtrat précédent est abandonné au refroidissement. Le produit cristallisé, éventuellement obtenu, peut être constitué par la glucosazone ou la galactosazone, si la solution S est pauvre en sucre, ou par l'osazone du maltose, du lactose ou de l'arabinose.

— Nous n'avons observé de cristaux que dans le résidu, obtenu par filtration de la solution phénylhydrazinique maintenue 1 heure au bain-marie. Les cristaux avaient la forme en branches de genêt caractéristique de la glucosazone, mais étaient en quantité insuffisante pour la détermination du point de fusion.

— Pour nous assurer que le glucose ou le fructose, ou les deux, ainsi caractérisés n'avaient pas été produits par hydrolyse d'un oside sous l'influence de l'acide acétique, nous avons utilisé la technique indiquée par Bertrand (2), technique qui évite toute hydrolyse.

10 %m³ de solution S sont additionnés de 2 %m³ de la solution (chlorhydrate de phénylhydrazine 1 gr., Acétate de sodium 1 gr. 5, Eau distillée, q.s.p. 10 %m³), et maintenus 1 heure au bain-marie. Au refroidissement, nous avons constaté la précipitation d'une osazone, que nous avons identifiée à la glucosazone.

Réaction de Deniges au naphtol α pour la diagnose des Hexoses et des Pentoses (11).

— Par addition, à 0 %m³ 1 de solution aqueuse à 1 % du glucide en essai, de 1 %m³ d'une solution de naphtol α à 2 % dans l'alcool à 95° et de 2 %m³ d'acide sulfurique à 5/6, on obtient des colorations variables avec des différents oses.

— La solution S donne une coloration rouge violacé, se diluant en violet dans l'acide acétique et en rouge violet dans l'acide sulfurique alcoolisé (a). La coloration caractérise le fructose, mais peut masquer les colorations données par d'autres sucres.

(a) Alcool à 90-95° : 1 volume.
SO^4H^2 d 1,84 : 2 volumes.

Réaction de Deniges au naphtol β pour la diagnose des Pentoses (11).

— La réaction précédente, mise en œuvre avec du naphtol β permet essentiellement la diagnose des pentoses.

— Nous n'avons obtenu aucune coloration caractéristique.

Réaction d'Allen et Tollens pour la diagnose des Pentoses.

— Par chauffage modéré du sucre en essai, ou d'une solution à 2 pour mille, avec le réactif des auteurs (b), on obtient un précipité et une solution que l'on observe simultanément.

— Une partie de solution S + 3 parties de réactif, chauffées modérément, ne donnent aucune coloration caractéristique.

E. — Recherches individuelles :

Recherche du rhamnose d'après Naguib (28).

— Par chauffage pendant 7 minutes au bain-marie bouillant de 5 %m³ d'une solution diluée de rhamnose, en présence de 5 %m³ d'acétone pure et de 5 %m³ HCl concentré, on a une coloration rouge groseille foncé persistante qui, par addition d'eau, devient grenadine.

Le xylose, dans les mêmes conditions, donne une coloration noirâtre.

Il est nécessaire de faire un témoin avec l'eau distillée, l'acétone et HCl, les impuretés de l'acétone pouvant donner à elles seules une réaction positive.

— 5 %m³ de solution S, traités dans ces conditions, développent une coloration rouge groseille, le témoin restant incolore.

Recherche du glucose d'après Papasogli.

— La solution de sucre est additionnée de quelques gouttes d'azotate de cobalt à 5 %, puis d'un léger excès de NaOH.

Le saccharose donne une coloration améthyste.

Le glucose colore la solution en bleu fugace, puis vert sale.

Le lactose donne une coloration bleu fugace.

La coloration du saccharose est nette, même en présence de 9 fois son poids de glucose.

(b) Orcine, 0 gr. 5 ; Eau distillée, 25 %m³ ; HCl concentré, 25 gr.

— 2 $^{c}/_{m^3}$ de solution S, additionnée de 5 gouttes d'azotate de cobalt à 5 % et d'un excès de soude à 10 % donnent une coloration bleu violacé.

Recherche du fructose :

— La solution de cuivre glycocolle de Pieraerts (a) est réduite à froid avant 24 heures en présence de fructose.

— 2 $^{c}/_{m^3}$ de solution S additionnés de 2 $^{c}/_{m^3}$ de réactif montrent une réduction à froid avant 24 heures.

Recherche de l'inosite et de la quercite (b) :

— La solution mère est alcalinisée, puis additionnée de nitroprussiate et acidifiée par l'acide acétique. On obtient :

une coloration bleue passant au brun puis au rouge : inosite.

une coloration rouge immédiate : quercite.

— La solution S, dans ces conditions, ne donne aucune coloration.

Conclusion :

Ces recherches qualitatives permettent, au total, de conclure à la présence de trois oses préexistant dans la solution S :

— rhamnose

— glucose

— fructose

(a) On fait une solution de 12 gr. de glycocolle dans l'eau chaude et ajoute 6 gr. d'oxyde cuivre pur. On chauffe au bain-marie jusqu'à solution complète. La liqueur obtenue, maintenue à 60°, est additionnée de 60 gr. de carbonate de potassium et étendue avec de l'eau distillée, exactement à 1.000 $^{c}/_{m^3}$. Par filtration, on obtient un liquide bleu foncé.

(b) L'inosite et la quercite polyalcools cyclohexaniques ne sont pas des glucides, mais s'y rattachent biologiquement par leur origine et leur coexistence dans les produits naturels.

CHAPITRE II

RECHERCHES QUANTITATIVES

Nous avons dosé les oses sur la solution B' par la méthode de BERTRAND.

— Prise d'essai : 20 $^{gr}/_{m^3}$.

Solution MnO^4K titrée écoulée (moyenne de 2 dosages) 7 $^{gr}/_{m^3}$ 18

Oses en glucose pour la prise d'essai ..... 36 mg. 9

Oses en glucose pour 100 gr. maté $\dfrac{36 \text{ mg. } 9 \times 100}{0{,}18 \times 20} =$ 1 gr. 028

Ce chiffre nécessite une correction en raison du pouvoir réducteur des tanins contenus dans la solution B'. En admettant que le maté contienne 3 gr. de tanin (v. page 75) et que le pouvoir réducteur du tanin avant hydrolyse, exprimé en glucose, soit de 6 gr. 50 pour 100 gr. d'acide matétannique (v. page 67), la correction est de 195 mgr. de glucose.

Les oses exprimés en glucose pour 100 grammes de maté représentent ainsi : 1 gr. 028 — 0 gr. 195 :

soit environ 0 gr. 80

Cette teneur en oses de 0 gr. 80 pour 100 grammes de maté est très supérieure à celle que l'on obtient lors de la recherche des osides par la méthode biochimique de BOURQUELOT. TISCHMACHER (33) a observé des faits analogues et proposé une explication. Au cours de l'épuisement de la drogue selon BOURQUELOT, il y aurait adsorption des oses par les graisses, d'où leur passage incomplet dans la solution aqueuse.

Nos recherches sur les oses permettent au total de conclure à la présence de trois oses préexistants dans le maté : rhamnose, glucose et fructose.

Ces trois sucres, exprimés en glucose, représentent environ 0 gr. 80 % de maté.

Troisième Partie

LES OSIDES

Les osides sont des composés glucidiques hydrolysables, dans lesquels l'enchaînement est réalisé par au moins une fonction aldéhyde ou cétone. Leurs produits d'hydrolyse permettent de les classer en deux groupes :

1° Les holosides, qui ne donnent à l'hydrolyse que des oses.

2° Les hétérosides, qui donnent à l'hydrolyse un ou plusieurs oses et un aglycone non glucidique.

Notre étude est divisée en trois sections :

I. — Recherche générale des osides.

II. — Holosides.

III. — Hétérosides.

SECTION I

RECHERCHE GÉNÉRALE DES OSIDES

Nous avons utilisé la technique classique de Bourquelot, qui permet la recherche, la caractérisation et même le dosage des osides, et suivi le mode opératoire indiqué par Wattiez et Sternon (35), en l'adaptant à nos possibilités.

Préparation de la solution d'osides :

195 grammes de maté stabilisé ont été traités pendant 1 heure par 1.000 %m³ d'alcool à 95° bouillant. Après filtration, et expression du résidu, le maté est soumis à nouveau pendant 1 heure à une nouvelle ébullition en présence de 1.000 %m³ d'alcool à 95°. On filtre et exprime le résidu.

Les solutions alcooliques sont réunies, puis évaporées à sec sous pression réduite à une température de 40°.

Le résidu sec obtenu est repris par de l'eau bouillante, 250 %m³ au total.

Après filtration, saturation par du thymol pour obvier aux fermentations possibles, on amène à 250 %m³ : 1 %m³ correspond ainsi à 0 gr. 78 de maté.

Détermination des oses préexistants dans la solution :

50 %m³ de solution primitive sont déféqués au cinquième par le sous-acétate de plomb, filtrés et décolorés par 0 gr. 5 de noir animal en présence de 5 gouttes d'acide acétique. On examine au polarimètre et dose les sucres réducteurs par la méthode de Bertrand.

Détermination des osides dédoublables par l'invertine :

Les 200 %m³ de solution primitive restants sont additionnés de 0 gr. 400 d'invertine α glucosidase, préparée selon Bourquelot, et maintenus à l'étuve à 37° pendant 4 jours.

On prélève alors 50 $^{c}/_{m^3}$ de solution, défèque au cinquième par le sous-acétate de plomb, filtre et décolore par 0 gr. 5 de noir animal, en présence de 5 gouttes d'acide acétique.

On examine au polarimètre et dose les sucres réducteurs par la méthode de BERTRAND.

Détermination des osides dédoublables par l'émulsine :

Les 150 $^{c}/_{m^3}$ de solution restants sont alors portés 15 minutes dans l'eau bouillante pour détruire l'invertine.

Après refroidissement, on ajoute 0 gr. 3 d'émulsine — qui contient une β-glucosidase, une β-galactosidase et une α-mannosidase —, préparée suivant HÉRISSEY, et porte 2 jours à 33°.

On prélève alors 50 $^{c}/_{m^3}$ de solution, défèque au cinquième par le sous-acétate de plomb, filtre et décolore par 0 gr. 5 de noir animal, en présence de 5 gouttes d'acide acétique.

On examine au polarimètre et dose les sucres par la méthode de BERTRAND.

Résultats — Moyenne de deux dosages :

I. — *Oses préexistants :*

Déviation polarimétrique de 2 dm de solution défèquée	+ 28'
Oses en glucose pour 100 $^{c}/_{m^3}$ de solution défèquée	103 mg.
Oses en glucose pour 100 gr. de maté	158 mg.

II. — *Osides dédoublés par l'invertine :*

Déviation polarimétrique de 2 dm de solution défèquée	+ 4'
Oses en glucose pour 100 $^{c}/_{m^3}$ de solution défèquée	310 mg.
Oses en glucose pour 100 gr. de maté	475 mg.

L'invertine a, par conséquent, dédoublé un glucide dont l'indice de réduction enzymolytique (a) $q = \dfrac{310 - 103 \times 60}{28{,}4} = 518.$

Or, l'invertine est une α hologlucidase, dont l'action est spécifique et particulièrement nette sur le saccharose, le raffinose et le gentianose. Le glucide dédoublé est donc un α holoside, qui semble du saccharose, dont l'indice de réduction enzymolytique théorique 603, est relativement voisin de celui que nous avons trouvé.

(a) L'indice de réduction enzymolytique est, en milligrammes, la quantité de sucre réducteur formé, calculée en glucose, par l'action d'un ferment, dans 100 $^{c}/_{m^3}$ de liquide, pour un retour de la déviation de 1° vers la gauche, retour observé au tube de 2 dm.

III. — *Osides dédoublés par l'émulsine :*

Déviation polarimétrique de 2 dm de solution défé quée	+ 2'
Oses en glucose pour 100 $^{gr}/_{m^3}$ de solution défé quée	354 mg.
Oses en glucose pour 100 gr. de maté	544 mg.

L'émulsine semble avoir dédoublé un β oside, mais l'écart des déviations polarimétriques et des pouvoirs réducteurs est trop faible pour permettre la détermination de l'indice enzymolytique et une conclusion définitive. Il pourrait, d'ailleurs, s'agir de tanin hydrolysable par l'émulsine en donnant des corps plus réducteurs que le tanin initial, ou même de saponine.

La recherche biochimique des osides par la méthode de Bourquelot *montre l'existence dans le maté d'un α oside qui semble du saccharose et la présence, en petite quantité, d'une substance hydrolysable par l'émulsine.*

SECTION II

LES HOLOSIDES

Les holosides, ou osides, qui ne donnent à l'hydolyse que des oses, sont formées par l'enchaînement succesif d'oses.

Les isomères prévus sont très nombreux. C'est ainsi que pour les diholosides — holosides les plus simples puisque formés de deux radicaux d'oses — on peut, avec Cristol (8), distinguer des isoméries qui proviennent :

— de la nature des oses : homogène : hexose-hexose.
hétérogène : hexose-pentose.

— de la liaison osidique : liaison groupe réducteur-groupe réducteur.
liaison groupe réducteur-fonction alcool primaire.
liaison groupe réducteur-fonction alcool secondaire.

— de la structure des oses : forme stable ou instable.

— de la forme α ou β des oses.

Cette dernière isomérie est très importante, puisque la forme de l'ose dont la fonction pseudoaldéhydique est engagée, commande l'action des diastases hydrolysantes : les α glucosides seulement seront dédoublés par l'invertine, les β glucosides seulement par l'émulsine.

On classe habituellement les holosides d'après le nombre des oses enchaînés :

diholosides, triholosides, tétraholosides, polyholosides.

Dans cet exposé, nous réunirons avec Cristol, les di-tri et tétraholosides sous le terme d'holosides cristallisables et nous envisagerons successivement :

— les holosides cristallisables.

— les polyholosides.

CHAPITRE PREMIER

LES HOLOSIDES CRISTALLISABLES

Nous n'avons trouvé, dans la littérature du maté, aucune observation concernant ces glucides.

A. — Recherches qualitatives.

La recherche des osides par la méthode de Bourquelot nous ayant montré la présence dans le maté d'un α oside, qui semble du saccharose, nous avons tenté de vérifier cette conclusion, chimiquement, sur la solution S (voir page 28).

Réaction de Rubner :

— On place dans un tube 2 ou 3 gr. d'acétate de plomb en poudre.

On y ajoute la moitié en volume d'une solution concentrée d'un diholoside et porte à l'ébullition : l'acétate se dissout.

On ajoute à la solution 2 gouttes de NaOH puis NH^3 goutte à goutte en excès.

Le lactose et le maltose développent, dans ces conditions, une coloration jaune, puis rouge.

Le saccharose ne donne rien (le glucose donne une coloration jaune).

— 10 ^{cm3} de solution S, concentrés à 1 ^{cm3} et traités dans ces conditions, ne donnent aucune coloration.

Réaction de Papasogli :

La recherche du glucose par la réaction de Papasogli (voir page 32) nous a donné une coloration bleu violacé, que l'on peut interpréter par la présence simultanée de glucose et de saccharose.

Formation d'osazone :

Dans nos essais de caractérisation des oses par les osazones ou les hydrazones (voir page 30), nous avons constaté la formation de glucosazone, mais n'avons décelé ni maltosazone, ni lactosazone.

Les recherches chimiques n'apportent donc que peu de renseignements concernant l'α oside mis en évidence par la recherche biochimique : la recherche du maltose — α diholoside que l'on rencontre rarement dans le règne végétal — est négative, mais la seule réaction de Papasogli pour appuyer les données biochimiques, ne peut permettre de conclure définitivement à la présence de saccharose.

B. — Recherches quantitatives.

Nous aurions pu facilement doser l'α holoside, en déféquant par l'acétate de zinc ammoniacal pour éliminer les tanins et déterminant le pouvoir réducteur de la solution B' avant et après hydrolyse acide.

Le temps nous manquant pour cette détermination, nous nous sommes contenté du résultat que nous fournit la méthode Bourquelot.

L'action de l'invertine ayant produit pour 100 gr. de maté l'apparition de 475 — 158 = 317 mgr. d'oses exprimés en glucose, le maté contient :

317 $\times$ 0,95 = 301 mg. d'holoside exprimé en saccharose pour 100 gr.

Conclusion :

Le maté en essai contient un α holoside qui semble être du saccharose. Cet holoside, exprimé en saccharose, représente 0 gr. 3 pour 100 gr. de maté.

CHAPITRE II

LES POLYHOLOSIDES

Les polyholosides ou colloïdes osogènes purs, d'après Cristol, résultent de la condensation d'oses identiques (polyholosides homogènes) ou différents (polyholosides complexes).

Ils sont constitués par des molécules complexes, difficilement hydrolysables.

On les classe, d'après la nature des monoses qu'ils donnent à l'hydrolyse en :

Pentosanes qui fournissent uniquement des pentoses : arabanes, xylanes.

Hexosanes qui fournissent uniquement des hexoses : glucosanes, levulosanes, mannanes, galactanes.

On leur rattache généralement, en raison de la proximité de leur constitution chimique et de leurs propriétés physiques, un certain nombre de pento-hexosanes qui, au sens strict de la nomenclature, sont des hétérosides, puisque dédoublables en pentoses, hexoses et acides uroniques : hemi-celluloses, gommes et mucilages, matières pectiques.

Nous envisagerons successivement :

— l'amidon,

— la cellulose,

— les gommes, mucilages et matières pectiques.

A. — L'Amidon.

La constitution de l'amidon est aujourd'hui encore très discutée. Il semble établi, cependant, qu'il est constitué par des chaînes de maltose, unies les unes aux autres par perte d'une molécule d'eau entre deux molécules : l'amidon serait ainsi un polyholoside de poids moléculaire énorme, égal ou supérieur à 20.000. On peut hésiter entre deux formules brutes :

$$(C^6H^{12}O^6)^n - (n\ H^2O) \text{ et } (C^6H^{12}O^6)^n - (n^{-1}\ H^2O)$$

La première formule, qui n'implique aucun pouvoir réducteur, si faible soit-il, et qui résulte de la perte d'une molécule d'eau entre le premier radical osidique et le dernier avec formation d'un cycle fermé, semble plus exacte.

La seule observation bibliographique concernant la présence d'amidon dans le maté est celle de STRAUCH (32) qui indique une teneur de 1 gr. 20 d'amidon pour 100 gr. de maté.

I. — *Recherches qualitatives :*

Nous avons recherché l'amidon dans la solution C et la solution D (voir pages 22 et 24) par addition d'une solution diluée d'iode.

La recherche a été positive avec la solution C, négative avec la solution D qui ne donne aucune coloration.

Cependant, l'hydrolyse de la solution D (voir infra p. 44), qui peut contenir du maltose ou de la dextrine néoformée à partir d'amidon — la présence d'hemicellulose étant peu probable dans une feuille — montre effectivement la présence d'une très petite quantité d'un de ces holosides. Nous n'avons pu, en raison de sa trop faible concentration, identifier cet holoside et dans le dosage nous l'exprimons en amidon, qui semble bien, d'ailleurs, en être la source.

II. — *Dosage :*

1° *Sur la solution C :*

Nous avons dosé l'amidon contenu dans la solution C, par différence des pouvoirs réducteurs avant et après hydrolyse.

a) *Technique :*

Pouvoir réducteur initial :

Nous avons déterminé le pouvoir réducteur de 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution C par la méthode de BERTRAND.

Pouvoir réducteur après hydrolyse :

Nous avons hydrolysé 40 $^{c}/_{m^3}$ de solution C pendant trois heures à l'ébullition en présence de 2 $^{c}/_{m^3}$ SO^4H^2 concentré. Nous avons alors neutralisé par du carbonate neutre de sodium, puis amené à 50 $^{c}/_{m^3}$.

Nous avons déterminé le pouvoir réducteur de 4 $^{c}/_{m^3}$ de cette solution.

b) *Résultats :*

Pouvoir réducteur initial :

Pouvoir réducteur en glucose pour 100 gr. de maté 963 mg.

Pouvoir réducteur après hydrolyse :

Pouvoir réducteur en glucose pour 100 gr. de maté 2.344 mg

L'hydrolyse a, par conséquent, formé 1 gr. 38 de glucose qui correspond à 1 gr. 26 d'amidon pour 100 gr. de maté.

2° *Sur la solution D :*

Nous avons utilisé le même principe et la même technique que pour la solution C.

Les dosages d'action réductrice ont été réalisés :

— avant hydrolyse sur 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution,

— après hydrolyse sur 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution diluée d'un quart par les opérations d'hydrolyse.

Résultats :

Pouvoir réducteur initial :

Pouvoir réducteur en glucose pour 100 gr. de maté 129 mg

Pouvoir réducteur après hydrolyse :

Pouvoir réducteur en glucose pour 100 gr. de maté 264 mg

L'hydrolyse a, par conséquent, formé 135 mg de glucose, qui correspondent à 123 mg d'amidon pour 100 gr. de maté.

III. — *Conclusion :*

Le maté en essai contient de l'amidon à raison de 1 gr. 38 pour 100 gr. de maté.

B. — La Cellulose.

La cellulose, qui est très répandue dans les végétaux dont elle constitue la paroi des cellules jeunes, est un polyholoside de poids moléculaire très élevé, de l'ordre de 25.000. Elle est constituée par des molécules d'anhydrocellobiose et l'hydrolyse totale donne uniquement du glucose.

La cellulose est caractérisée par son insolubilité dans tous les réactifs, à l'exception de la liqueur de Schweitzer.

Elle a été dosée dans le maté par Strauch (32) et évaluée à 22 gr. 148 pour 100 gr. de maté.

I. — *Dosage :*

Nous avons réalisé le dosage par deux méthodes :
— par pesée du résidu des épuisements successifs,
— par pesée du résidu, après hydrolyse totale d'une quantité connue de maté.

1° *Pesée du résidu des épuisements successifs :*

La pesée du résidu E de la méthode des épuisements successifs (voir pages 22 et 26) nous donne 18 gr. 89 pour 100 gr. de maté. Ce poids représente la cellulose, la lignine et les pigments insolubles. Puisqu'il s'agit d'une feuille, la teneur en lignine doit être faible et nous pouvons admettre comme vraisemblable un pourcentage de cellulose compris entre 15 et 18.

2° *Pesée du résidu après hydrolyse d'une quantité connue de maté* (d'après Wattiez-Sternon (35).

Le principe de cette méthode est le suivant : la substance à analyser est traitée à chaud par l'acide sulfurique à 1 %, qui hydrolyse les glucides autres que les celluloses, dissout les sels et les matières extractives. Le résidu, constitué par de la cellulose et certains sels insolubles, est estimé, avant et après calcination.

On pèse 2 gr. 50 de substance desséchée et dégraissée. On les traite dans un matras de 500 $^{c}/_{m^3}$ par 200 $^{c}/_{m^3}$ d'acide sulfurique à 1 %. On porte le mélange à l'ébullition et on maintient celle-ci pendant trois heures. Le résidu est recueilli après filtration, lavé jusqu'à fin de réaction des eaux de lavage par une solution à 10 % de chlorure barytique, séché à l'étuve, puis pesé = P.

P = poids de la cellulose et des sels insolubles contenus dans 2 gr. 50.

Le filtre portant le résidu sec est calciné dans un creuset taré. La pesée donne le poids des matières minérales (sels insolubles). Soit p.

Le poids de la cellulose contenue dans la prise d'essai est égal à P-p.

2 gr. 500 de maté stabilisé traités dans les conditions précédentes, nous ont donné les résultats suivants :

P ..... = 1 gr. 099
p ..... = 0 gr. 081
Cellulose de la prise d'essai P-p ..... = 1 gr. 018
Cellulose pour 100 gr. de maté (P-p) 40 = 40 gr. 72

Ce chiffre comparé au résultat précédent, qui n'est passible que d'erreur par excès, est sans signification. L'hydrolyse par SO^4H^2 à 1 % pendant trois heures est, dans le cas du maté tout au moins, nettement insuffisante : une hydrolyse acide puis alcaline sous pression donnerait vraisemblablement des résultats plus précis.

II. — *Conclusion :*

Le maté en essai contient sensiblement de 15 à 18 % de cellulose.

C. — Gommes, Mucilages et Matières pectiques.

Les gommes et les mucilages sont des pentohexosanes de constitution mal connue. On peut admettre comme constituant essentiel un acide uronique (galacturanique ou glycuronique) lié à des sucres divers, où dominent les pentoses.

Les matières pectiques sont mieux connues. On admet, en effet, à la suite des travaux d'Ehrlich, que la pectine est formée d'arabane et d'un acide particulier (sous forme de sel de Ca et de Mg), l'acide pectique, qui contient, dans sa molécule, de l'alcool méthylique, de l'acide acétique, de l'arabinose, du galactose et des acides tétragalacturoniques eux-mêmes dédoublables en quatre molécules d'acide galacturonique.

Strauch (32) a dosé les gommes dans le maté et trouvé une teneur de 2 gr. 840 %.

Dosage :

Nous avons dosé les gommes et mucilages d'une part, les pectines d'autre part, simultanément sur la solution C — solution « eau neutre » — puis sur la solution E — solution « eau alcaline » — (voir pages 22, 24 et 25).

Nous avons utilisé la méthode Carre et Haynes d'après Guillaume (17).

1° *Principe :*

— Le liquide acidulé est traité par de l'alcool fort 96°-97° qui précipite à la fois les pectines et les gommes : filtrer, laver à l'alcool, sécher à 90°, peser : gommes + pectines.

— Reprendre le précipité (dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux) à 100° pendant 1 heure. Ajouter acide acétique pour maintenir les phosphates en solution, puis $CaCl^2$ à 10 % : précipité de pectate de chaux pur, que l'on condense. Filtrer, laver à l'eau distillée, puis sécher à 90-95° et peser : pectines.

— On obtient les gommes par soustraction des pectines de la somme gomme + pectines.

2° *Dosage sur la solution C :*

Nous avons obtenu les résultats suivants :

— Gommes + pectines	1 gr. 52	pour 100 gr. de maté
— Pectines	0 gr. 37	—
— Gommes	1 gr. 15	—

En fait, ces résultats ne seraient valables qu'après l'analyse des précipités obtenus.

La solution C contient, en effet, de l'amidon qui représente 1 gr. 26 pour 100 gr. de maté et qui doit être précipité par la méthode de dosage employée. Elle peut contenir, en outre, des protides, précipitables comme les pectines par $CaCl^2$ 1/10. Faute du temps nécessaire pour procéder aux recherches qualitatives ou quantitatives (réactions de l'amidon, recherche et dosage des protides, réactions des constituants des gommes) nous n'aboutissons à aucune conclusion.

3° *Dosage sur la solution E :*

Nous avons obtenu les résultats suivants :

— Gommes + pectines	2 gr. 75	pour 100 gr. de maté
— Pectines	0 gr. 92	—
— Gommes	1 gr. 83	—

Ici encore, ces résultats nécessiteraient un contrôle — la solution E pouvant, en effet, contenir des protides — et ne permettent aucune conclusion.

De nouvelles études, que nous regrettons de n'avoir pu entreprendre, seraient nécessaires pour résoudre qualitativement et quantitativement le problème.

D. — Conclusion.

L'étude des holosides du maté montre la présence dans cette drogue :

— d'un α holoside hydrolysable par l'invertine, et qui semble être du saccharose. Cet holoside, exprimé en saccharose, existe à raison de 0 gr. 300 pour 100 gr. de maté.

— d'amidon : à raison de 1 gr. 38 pour 100 gr. de maté.

— de cellulose : à raison de 15 à 18 % pour 100 gr. de maté.

Le problème de la présence et du dosage des gommes et mucilages et des matières pectiques reste entièrement à reprendre.

SECTION III

LES HÉTÉROSIDES

Les hétérosides — ou glucosides de l'ancienne nomenclature, ou glucosides vrais — donnent par hydrolyse un ou plusieurs oses et un groupement non glucidique, appelé aglycone. L'union de l'ose et de l'aglycone se fait toujours par la fonction carbonyle de l'ose.

On les classe, soit d'après la nature du sucre obtenu à l'hydrolyse (Hérissey), soit d'après la nature de l'aglycone, qui est d'ailleurs extrêmement variable.

La littérature du maté d'après Siedler (31) indique, sans aucun détail, la présence dans cette drogue de traces d'un glucoside.

La recherche générale des osides par la méthode de Bourquelot semble, en effet, montrer par l'action de l'émulsine qui est essentiellement une hétérosidase, le dédoublement d'une petite quantité d'un β oside, sans toutefois permettre aucune conclusion certaine.

Cette recherche biochimique ne pouvant atteindre que des hétérosides solubles dans l'eau, nous envisagerons successivement :

— La recherche d'hétérosides solubles dans la benzine, ou solubles dans l'alcool méthylique et insolubles dans l'eau ;

— Les tanins ;

— Les saponines.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHE D'HÉTÉROSIDES SOLUBLES DANS LA BENZINE OU SOLUBLES DANS L'ALCOOL MÉTHYLIQUE ET INSOLUBLES DANS L'EAU

Le principe de cette recherche est le suivant : on dose le pouvoir réducteur d'une suspension d'extrait benzénique, ou alcoolique de maté, avant et après hydrolyse acide.

La présence d'hétéroside doit se traduire par une augmentation du pouvoir réducteur après hydrolyse.

A. — Recherche d'hétérosides solubles dans la benzine :

1° *Préparation d'une suspension aqueuse d'extrait benzénique :*

Après avoir concentré dans une fiole conique 100 $^{c}/_{m^3}$ de solution A, à quelques $^{c}/_{m^3}$, nous avons versé la liqueur obtenue et les quelques $^{c}/_{m^3}$ de benzine nécessaires au rinçage de la fiole, dans un mortier contenant 1 gr. de sulfate de baryum fraîchement préparé et soigneusement lavé. Nous avons trituré, jusqu'à évaporation totale de la benzine.

Nous avons alors, à l'aide de 30 $^{c}/_{m^3}$ d'une solution commerciale de silicate de soude, diluée à 1/3, fait une suspension, que nous avons versée dans un ballon jaugé de 50 $^{c}/_{m^3}$. Nous avons rincé le mortier, amené à 50 $^{c}/_{m^3}$ avec la solution de silicate de soude, agité et obtenu une suspension homogène dont :

1 $^{c}/_{m^3}$ correspond à 0 gr. 80 de maté.

2° *Pouvoir réducteur initial :*

Sur 20 $^{c}/_{m^3}$ de cette suspension, nous avons dosé le pouvoir réducteur par la méthode de Bertrand.

Nous avons, d'autres part, déterminé le pouvoir réducteur témoin de 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution commerciale de silicate de soude, diluée au tiers.

3° *Pouvoir réducteur après hydrolyse :*

Nous avons hydrolysé pendant une heure à 100°, 20 $^{c}/_{m^3}$ de la suspension en présence de 10 $^{c}/_{m^3}$ d'acide sulfurique à 1/10, transvasé après refroidissement dans un ballon jaugé, et amené à 50 $^{c}/_{m^3}$.

Nous avons fait un Bertrand sur 20 %m³ de cette solution.

4° *Résultats :*

Pouvoir réducteur initial en glucose pour 100 gr. de maté (a) sensiblement ..... 15 mg.

Pouvoir réducteur après hydrolyse en glucose pour 100 gr. de maté (a) ..... 416 mg.

L'hydrolyse a, par conséquent, amené l'apparition d'une substance réductrice, qui, évaluée en glucose, représente 0 gr. 400 pour 100 gr de maté.

Conclusion :

Il existe dans le maté un produit soluble dans la benzine, que l'hydrolyse dédouble en libérant une substance réductrice. Cette substance réductrice apparue, évaluée en glucose, représente 0 gr. 400 pour 100 gr. de maté.

Ce produit semble de nature osidique, mais de nouveaux essais sont à entreprendre pour l'isoler, définir sa nature, étudier sa construction et le doser.

B. — Recherche d'hétérosides solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans l'eau.

1° *Préparation d'une suspension aqueuse d'extrait alcoolique insoluble dans l'eau :*

Le résidu B' (voir page 23) — résidu de l'extrait obtenu par extraction à l'aide d'alcool méthylique du maté, déjà épuisé par la benzine, évaporation à sec et reprise par l'eau — est dissous par l'alcool méthylique.

Nous avons alors suivi le même mode opératoire que pour la mise en suspension de l'extrait benzénique, en utilisant toutefois 2 gr. de sulfate de baryum.

Nous avons obtenu 50 %m³ d'une suspension homogène dont : 1 %m³ correspond à 1 gr. 80 de maté.

(a) Après déduction du pouvoir réducteur de la solution de silicate de soude, pouvoir réducteur d'ailleurs insignifiant : 1 mgr. de Cu pour 20 %m³ de solution.

2° *Pouvoir réducteur initial :*

Sur 20 $^{c}/_{m^3}$ de cette suspension, nous avons dosé le pouvoir réducteur par la méthode de BERTRAND.

3° *Pouvoir réducteur après hydrolyse :*

Nous avons hydrolysé pendant une heure à 100°, 20 $^{c}/_{m^3}$ de suspension, en présence de 10 $^{c}/_{m^3}$ d'acide sulfurique 1/10, transvasé et amené dans un ballon jaugé à 50 $^{c}/_{m^3}$.

Nous avons fait un Bertrand sur 20 $^{c}/_{m^3}$ de cette solution.

4° *Résultats :*

Pouvoir réducteur initial en glucose pour 100 gr. de maté (a) sensiblement ..... 8 mg.

Pouvoir réducteur après hydrolyse en glucose pour 100 gr. de maté (a) sensiblement ..... 9 mg.

L'hydrolyse n'a, par conséquent, amené aucune augmentation du pouvoir réducteur.

Conclusion :

Il n'existe, dans l'extrait par l'alcool méthylique, insoluble dans l'eau, aucune substance, dont le pouvoir réducteur augmente par hydrolyse et par conséquent aucune oside.

C. — CONCLUSION.

Il semble exister dans le maté, un hétéroside soluble dans la benzine, hydrolysable, en donnant une substance réductrice, qui évaluée en glucose, représente 0 gr. 400 pour 100 gr. de maté.

Par contre, le maté ne contient aucun hétéroside soluble dans l'alcool méthylique et insoluble dans l'eau.

(a) Après déduction du pouvoir réducteur de la solution de silicate de soude, pouvoir réducteur d'ailleurs insignifiant : 1 mgr. de Cu pour 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution.

CHAPITRE II

LES TANINS

A. — *DÉFINITION*

On désigne actuellement sous le nom de « tanoïdes » ou de « tanins » des principes végétaux non azotés, amorphes, de saveur astringente, souvent différents dans leur structure chimique, donnant avec les sels de fer des précipités bleus, noirs ou verts.

Ces composés ont la propriété de se combiner à la peau fraîche, en la rendant imputrescible et peu perméable.

Ils présentent un certain nombre de propriétés communes, dues en grande partie à la présence de fonctions phénoliques dans leur molécule :

— Coloration avec les sels ferriques.

— Précipitation de leurs solutions aqueuses par :

les alcaloïdes.
l'eau de Brome.
les sels de métaux lourds (Cu, Pb, Hg, Zc).

— Précipitation de la gélatine.

Par hydrolyse, ils donnent généralement un sucre et un groupement non glucidique, d'où leur place parmi les hétérosides.

B. — *CLASSIFICATION*

De nombreuses classifications ont été proposées, basées sur l'origine dans la plante ou sur les caractères chimiques.

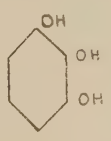
La classification de Meunier et Jamet nous paraît la meilleure.

Elle distingue :

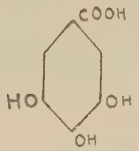
1° Tanins pyrogalliques ou hydrolysables faiblement polymérisés.

Tanins facilement solubles dans l'eau, dans lesquels les noyaux benzéniques font partie de complexes, liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène.

La fusion potassique donne du pyrogallol, de l'acide gallique ou des dérivés.



Pyrogallol
= triphénol 1-2-3



Acide gallique
1-3-4-5

2° Tanins pyrocatéchiques ou phlobatanins fortement polymérisés.

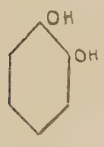
Tanins peu solubles dans l'eau, dans lesquels les noyaux phénoliques sont liés dans les molécules, par des valences de carbone.

Ils ont une tendance marquée à l'oxydation et la polymérisation, en donnant des produits fortement colorés phlobaphènes ou rouges de tanin insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et les alcalis.

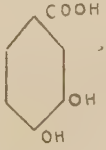
La fusion potassique donne de la pyrocatéchine ou de l'acide protocatéchique.

Certains donnent de plus, de la phloroglucine, d'où la subdivision en deux sous-groupes :

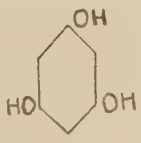
— tanins non phlorogluciques.
— tanins phlorogluciques.



Pyrocatéchine
= diphénol 1-2



Acide Protocatéchique
1-3-4



Phloroglucine
= triphénol 1-3-5

C. — *CONSTITUTION CHIMIQUE*

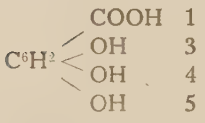
I. — Tanins pyrogalliques :

Confirmant les travaux de Strecker, Pottevin puis Fischer et Freudenberg (10) montrèrent que l'hydrolyse du tanin de la noix de galle donnait du glucose et de l'acide gallique.

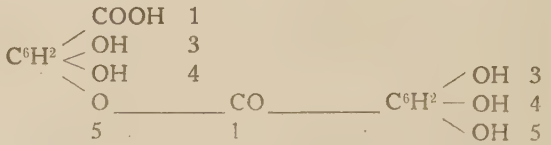
Feist isola dans la noix de galle un produit cristallisé, l'acide glucogallique.

Enfin, Fischer et Bergmann réalisèrent un ester pentadigallique du glucose, dont les propriétés sont tout à fait comparables à celles du tanin.

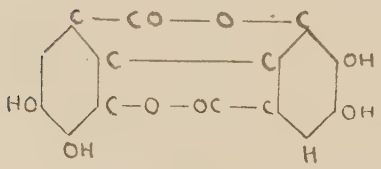
On considère donc actuellement, bien que la synthèse définitive ne soit pas réalisée, les tanins pyrogalliques comme formés d'un mélange complexe d'esters, résultant de l'estérification des cinq fonctions alcool du glucose par divers acides tels que l'acide gallique, le plus souvent l'acide digallique et aussi d'autres acides comme l'acide ellagique et lutéolique.



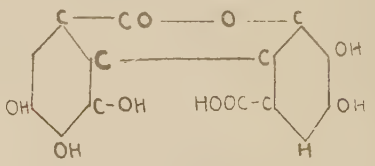
Acide gallique



Acide digallique



Acide ellagique



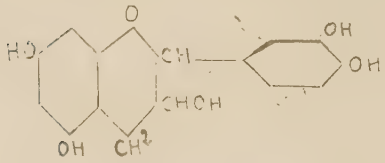
Acide lutéolique

Nierenstein leur attribue une formule plus complexe encore : monoglucoside d'un gallotanin, qui serait l'anhydride polydigalloyl-dihydrogallique.

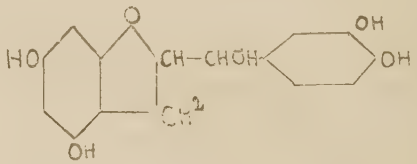
II. — Tanins catéchiques :

La formule de ces corps est mal connue et leur structure encore plus mal définie.

On a pu cependant, à partir de ces tanins, obtenir des produits cristallisés de constitution plus simple : les catéchines.

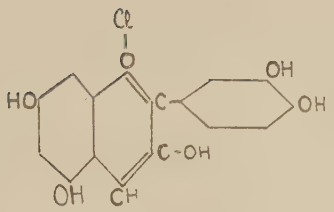


Catéchine



Epicatéchine

Ces catéchines ont des relations étroites avec les anthocyanes, matières colorantes des fleurs et des végétaux, en particulier avec le cyanidol (ou cyanidine).



Cyanidol

D. — *ÉTUDES ANTÉRIEURES SUR LE TANIN DU MATÉ*

I. — Mise en évidence :

L'existence d'un tanin dans le maté fut établie dès 1837 par Trommsdorf (34).

II. — Structure :

Ce tanin, appelé par la suite acide matétannique, fut, ainsi que le montre l'analyse de Strauch, rapidement identifié avec l'acide cafétannique du café = acide caféotannique = acide caféinique.

Il présente, d'après Hlasiwetz (19), les caractères suivants :

— Fournit par dédoublement au moyen des acides faibles, du glucose et de l'acide caféique cristallisé. Ce corps est facilement soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau. Il verdit au contact du chlorure ferrique et ne réduit pas la solution cupro-potassique.

— Soumis à la distillation sèche, il fournit entre autres produits de la pyrocatéchine.

— Sa solution verdit au contact de l'air, après addition d'ammoniaque (acide viridique).

— La gélatine, de même que les sels de cuivre et de plomb, ne peuvent servir à le doser.

Il donnerait par hydrolyse, d'après Kunz-Krause (24) un sucre réducteur, mais inactif sur la lumière polarisée.

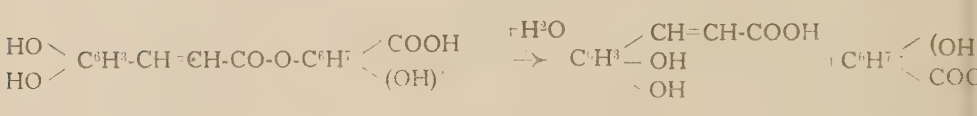
D'après Cazeneuve (5), l'acide cafétannique serait identique à l'acide chlorogénique, auquel il donne la formule $C^{21}H^{28}O^{4}$.

D'après Gorter (16), l'acide cafétannique, substance gommeuse ou poudre brune soluble dans l'eau et l'alcool, est un mélange d'acide chlorogénique $C^{32}H^{38}O^{19}$ et l'acide coffalique $C^{34}H^{54}O^{15}$ avec d'autres substances.

L'acide chlorogénique est levogyre et bibasique. Il donne une coloration verte avec les sels ferriques, coloration qui vire au rouge violacé,

par la soude. Il réduit le nitrate d'argent et donne un précipité jaune avec les lessives alcalines. Il existe dans le café à l'état de sel double avec le potassium et la caféine.

Freudenberg (14) lui donne la formule $C^{16}H^{18}O^{10}$. Il le considère comme l'acide 3-4 dioxycinnamyl quinique, dédoublable en acide caféique et acide quinique.



Acide chlorogénique = acide 3-4 dioxycinnamyl quinique

Acide caféique = acide 3-4 dioxycinnamique

Acide quinique = acide tétrahydrobenzoïqu

L'acide coffalique, que l'on a obtenu cristallisé est scindé par les alcalis en acide isovalérianique et en substances non déterminées.

III. — Dosage :

Les analyses, que nous avons trouvées dans la littérature montrent des teneurs fort variables en acide matétannique :

Strauch (32)	20,880 %
Bing	6,34 %
Charles (7)	11,90 %
Katz (21)	7,60 %
Th. Peckolt	1,28 %

E. — *RECHERCHES PERSONNELLES SUR LE TANIN DU MATÉ*

I. — Mise en évidence :

Nous avons utilisé une solution T ainsi préparée : 15 gr. de maté sont placés dans 250 cm^3 d'eau distillée pendant 24 heures à l'étuve à 80° ; on agite de temps à autre ; après 24 heures on filtre et on réalise sur le résidu une deuxième macération, dans les mêmes conditions. On réunit enfin les liqueurs filtrées et amène à 500 cm^3.

Action des sels ferriques :

L'addition de quelques gouttes de $FeCl^3$ dilué, à 2 cm^3 de solution T produit une coloration verte.

Action de l'acétate basique ou de l'acétate neutre de plomb :

L'addition de ces réactifs, à 1 cm³ de solution T donne un précipité blanc.

Action de l'acétate de zinc ammoniacal :

Nous avons utilisé le réactif de Carpene, modifié par Gillot et Cordebard (a) (15) :

2 ‰ de solution T + 2 ‰ de réactif donnent un précipité blanc.

Essai à la gélatine :

1 ‰ de solution T est traité, goutte à goutte, par un réactif composé de gélatine à 1 %, dans une solution de chlorure de sodium à 10 pour mille. Il se produit un trouble (b).

Nous retrouvons donc la présence de tanins dans le maté.

II. — Structure :

1° Réactions de la solution aqueuse de tanin :

Nous avons opéré sur la solution T précédemment définie.

Essai à l'alun ferrique :

— 1 ‰ de solution de tanin à 0,4 % est traité par quelques gouttes d'une solution d'alun ferrique à 1 %.

Les tanins catéchiques donnent une coloration verte.

Les tanins galliques donnent une coloration bleue ou violette.

— La solution T donne une coloration verte, qui vire au rouge violacé par la soude.

Essai au brome :

— Quelques ‰ d'une solution de tanin à 0,4 % sont additionnés de quelques gouttes d'acide acétique, puis, goutte à goutte, d'eau de brome saturée, jusqu'à ce que la solution dégage des vapeurs de brome.

Les tanins catéchiques précipitent immédiatement.

Il ne faut pas tenir compte du précipité léger, qui se forme au bout d'un certain temps.

— La solution T donne une précipité immédiat.

(a) Acétate de zinc cristallisé : 40 gr.
Ammoniaque pur à 22° B (d = 0,925) : 80 ‰.
Eau distillée, q. s. p. : 1.000 ‰.
Ce réactif doit être conservé en flacons de petite capacité, bouchés à l'émeri.

(b) Cette réaction est en opposition avec l'affirmation de Wattiez et Sternon (35). *Eléments de Chimie végétale.* Masson, 1935, p. 469 : « L'acide cafétannique ne précipite pas la gélatine ».

Essai à l'acétate de plomb acétique :

— L'acide acétique empêche la précipitation des tanins catéchiques.

5 ^{cm3} de solution tannique à 0,4 % sont traités, par 10 ^{cm3} d'une solution à 10 % d'acide acétique et 5 ^{cm3} d'acétate de plomb à 10 %.

Les tanins galliques précipitent soit totalement, soit partiellement.

— La solution T ne donne pas de précipité.

Essai au sulfure d'ammonium :

— 25 ^{cm3} d'une solution de tanin à 0,4 % sont traités par 2-3 gouttes SO^4H^2 concentré, puis portés deux minutes à l'ébullition.

A la solution bouillie, on ajoute 5 gr. de NaCl et on abandonne 10 minutes. On filtre après ce temps de repos.

A 2-3 ^{cm3} du filtrat, on ajoute 15 ^{cm3} d'eau distillée et 10-15 gouttes d'une solution de sulfure d'ammonium et on agite.

La plupart des tanins galliques donnent un précipité plus ou moins abondant.

Les tanins catéchiques ne précipitent pas.

— La solution T ne donne pas de précipité.

Essai à la formaldéhyde : Méthode de Stiasny :

— 50 ^{cm3} d'une solution de tanin à 0,4 % sont traités par un mélange de 5 ^{cm3} HCl concentré et de 10 ^{cm3} de formol à 40 %, pendant 30 minutes à l'ébullition.

Les tanins pyrogalliques ne précipitent pas ; les tanins catéchiques donnent un composé insoluble. On filtre, prélève 10 ^{cm3} de filtrat, ajoute 5 gr. d'acétate de soude, puis 1 ^{cm3} d'alun de fer à 1 %. Si la solution renferme des tanins galliques, on a une coloration bleu violet.

— La solution T donne, dans ces conditions, un précipité abondant et le filtrat une coloration verte, qui provient ainsi d'un tanin catéchique incomplètement précipité et non d'un tanin gallique.

— Voulant rendre la précipitation complète, nous avons fait, sur la solution T, une nouvel essai, analogue, en prenant 10 ^{cm3} de solution, 5 ^{cm3} HCl et 10 ^{cm3} de formol. On obtient un précipité et le filtrat donne encore une coloration verte par l'alun de fer.

— Nous avons alors fait un troisième essai, avec 2 ^{cm3} de solution T, 5 ^{cm3} HCl et 10 ^{cm3} de formol. Le filtrat donne encore une coloration verte par l'alun de fer.

— La précipitation de l'acide matétannique à l'état de tannoforme est donc toujours incomplète. Le dosage de ce composé par la formaldéhyde donnera donc une erreur par défaut.

2° Réactions des produits de fusion alcaline.

Par fusion potassique :

— Les tanins galliques donnent du pyrogallol et de l'acide gallique ou des dérivés.

— Les tanins catéchiques donnent : de la pyrocatéchine ou de l'acide protocatéchique et souvent de la phloroglucine.

5 gr. de maté, additionnés de 5 gr. de potasse caustique, ont été amenés à fusion et maintenus 30 minutes en fusion. Après refroidissement, on neutralise par l'acide chlorhydrique dilué, évapore à sec, reprend par 12 %m³ d'eau distillée et filtre : on obtient ainsi une solution F.

Essai au perchlorure de fer dilué :

— La pyrocatéchine donne une coloration verte (sensibilité 1/5000).

Le pyrogallol donne une coloration brun fugace, puis un précipité rouge (sensibilité 1/1000).

L'acide gallique donne une coloration noir bleuâtre.

— La solution F donne une coloration verte.

Essai à l'acétate de cuivre Moll :

— L'acétate de cuivre, en solution aqueuse, caractérise l'acide protocatéchique par formation d'un précipité rouge de Cu^2O.

— 1 %m³ de solution F + 1 %m³ d'acétate de cuivre à 5 % donnent à froid un précipité rouge.

Essai au molybdate d'ammonium :

— Le molybdate d'ammonium donne une coloration rouge brun intense en présence de pyrocatéchine.

— 2 %m³ de solution F + 1 %m³ de molybdate d'ammonium donnent cette coloration.

*Réaction d'*Endemann :

— On évapore à sec le phénol avec une solution de formaldéhyde. On fait agir SO^4H^2 concentré sur le résidu.

— Pyrocatéchine : anneau violet ; par agitation, flocons violet sale.

— Phloroglucine : anneau rouge foncé ; par agitation, solution jaune rougeâtre.

— Pyrogallol : anneau rouge ; par agitation, solution rouge intense avec opalescence.

— 1 $\%m^3$ de solution F + 1 $\%m^3$ de formol sont évaporés à sec. Par SO^4H^2 on obtient un anneau violet et, par agitation, on a des flocons violets.

Réaction de DENIGES *au sulfate mercurique* (11) :

— Dans un tube, dissoudre environ 0 gr. 05 de polyphénol dans 2 $\%m^3$ d'eau, en s'aidant au besoin de la chaleur. Après refroidissement, s'il y a lieu, ajouter un volume double de sulfate mercurique (a) et agiter légèrement.

a) Un précipité : blanc jaunâtre : Phloroglucine.
jaune citron : Pyrogallol.

b) Une solution : qui devient jaune rouge, puis rouge brun : Pyrocatéchine.

— 2 $\%m^3$ de solution F donnent dans ces conditions une solution jaune devenant rougeâtre.

Réaction de DENIGES *à la lessive des savonniers* (11) :

— Dans un tube, dissoudre 0 gr. 20 de polyphénol dans 4 $\%m^3$ d'alcool ; sur la paroi du tube, faiblement inclinée, faire couler 1 $\%m^3$ de lessive des savonniers, qui gagnera le fond, sans mélange sensible ; examiner la zone de séparation des deux liquides :

Anneau coloré : blanc : Phloroglucine.
rouge, surmonté d'un anneau verdâtre : Pyrocatéchine.
rouge, surmonté d'un anneau blanchâtre : Pyrogallol.

— 2 $\%m^3$ de solution F évaporés à sec et repris par 2 $\%m^3$ d'alcool, ne donnent, par la lessive des savonniers, aucun anneau.

(a) Oxyde mercurique jaune ou rouge : 50 gr.
Acide sulfurique pur : 200 $\%m^3$.
Eau distillée : 1.000 $\%m^3$.

Mélanger l'acide et l'eau dans un matras et, sans refroidir, ajouter l'oxyde en agitant : la dissolution de ce dernier est rapide, on l'accélère en chauffant. La liqueur refroidie est filtrée, s'il y a lieu. Elle est inaltérable.

Réaction de Deniges *au réactif sulfurique formolé* (11) :

— Dans un tube, mettre 2 ou 3 $^{c}/_{m^3}$ de réactif sulfurique formolé (a) et y projeter une pincée (0 gr. 10) de polyphénol, puis agiter.

On a :

Coloration rouge	carmin	Pyrocatéchine.
	sang	Pyrogallol.
	orangé	Phloroglucine.

— Le résidu d'évaporation de 2 $^{c}/_{m^3}$ de solution F projeté dans le réactif sulfurique formolé ne donne aucune coloration.

3° Réactions des produits de distillation sèche :

Par distillation sèche :

— Les tanins galliques donnent de l'acide pyrogallique et du CO^2.

— Les tanins catéchiques donnent de la pyrocatéchine.

On soumet à la distillation sèche 20 gr. de maté pendant 30 minutes. On recueille les vapeurs dans 5 $^{c}/_{m^3}$ d'eau distillée et amène en fin d'expérience à 15 $^{c}/_{m^3}$.

Nous avons fait sur cette solution, toutes les réactions effectuées sur le résidu de fusion potassique ; nous n'avons obtenu aucun résultat positif.

4° Réactions des produits d'hydrolyse acide :

Par hydrolyse à chaud, en présence d'un acide minéral :

— Les tanins galliques donnent du glucose et des acides gallique, digallique, ellagique et lutéolique.

— Les tanins catéchiques donnent un précipité rouge de phlobaphène, soluble dans l'alcool — phlobaphènes, qui semblent des anhydrides des tanins correspondants — et éventuellement du glucose.

Recherche d'un phlobaphène :

40 $^{c}/_{m^3}$ d'une macération aqueuse de maté à 1/5 sont hydrolysés pendant 1 heure en présence de 2 $^{c}/_{m^3}$ d'HCl concentré.

On constate la formation d'un précipité brun, soluble dans l'alcool en donnant une coloration rouge, qui par $FeCl^3$ dilué, vire au vert.

(a) Ajouter 2 $^{c}/_{m^3}$ de formol du commerce à 100 $^{c}/_{m^3}$ d'acide sulfurique pur.

Recherche de l'acide gallique :

Le liquide filtré, provenant de l'hydrolyse précédente, additionné d'alun de fer à 1 %, donne une coloration jaune rouge très faible, donc toute différente de la coloration bleu-noir, que donne l'acide gallique.

Recherche de l'acide chlorogénique :

La recherche de l'acide chlorogénique èst basée sus la scission en acide caféique.

Le mode opératoire est dû à Gorter (16).

On porte à l'ébullition, pendant une heure, 10 gr. de substance finement pulvérisée, additionnée de 50 $\%_{m^3}$ HCl 1/4. On obtient un liquide à fluorescence bleue.

On filtre et l'on agite le filtrat avec 15 $\%_{m^3}$ d'éther.

La solution éthérée est lavée d'abord avec du CO^3NaH dilué, puis avec de l'eau distillée.

Cette solution éthérée contient l'acide caféique, provenant de la décomposition de l'acide chlorogénique. En la versant doucement sur une solution diluée de $FeCl^3$, on obtient une coloration violette de la couche aqueuse.

— Le maté donne, dans ces conditions, après hydrolyse et filtration, une solution opalescente.

Cette solution contient du fer à l'état d'ion Fe^{+++} car elle donne une coloration rouge avec le sulfocyanate de potassium.

Aussi, par lavage de la solution éthérée avec une solution diluée de CO^3NaH, obtient-on immédiatement une coloration rouge violacée intense de la couche aqueuse. On lave alors la solution éthérée par de l'eau distillée, qui se colore également, au début, en rouge violacé. Lorsque l'eau de lavage ne présente plus aucune coloration, la solution éthérée, versée dans une solution diluée de $FeCl^3$ y détermine encore un coloration rouge violacée.

Recherche et dosage d'un sucre combiné :

On recherche généralement et dose dans un tanin, le sucre combiné — que l'on admet être du glucose — en comparant la réduction exercée sur la liqueur de Fehling, avant et après hydrolyse. Ce procédé se heurte à deux difficultés :

— l'isolement à l'état de pureté du tanin en essai, ce qui est particulièrement difficile si l'on travaille sur de petites quantités.

— l'action réductrice possible de corps autres qu'un sucre, tels que les phénols, libérés par hydrolyse.

Recherche et dosage du sucre combiné doivent donc :

Porter sur un tanin ou un composé aussi pur que possible.

Démontrer que ce produit :

— a une action réductrice accrue par l'hydrolyse ;

— que ce renforcement de l'action réductrice est dû totalement ou partiellement à un sucre.

a) Isolement de l'acide matétannique :

Nous avons fait agir sur 250 ^{cm3} d'une macération aqueuse de maté à 3 %, portés à l'ébullition, 100 ^{cm3} d'une solution d'acétate de cuivre à 1/30.

Il se formè un précipité d'acétotannate de cuivre, mais les acides organiques ne précipitent pas comme ils le feraient par l'acétate de plomb (Dragendorff et Schlagdenhauffen (13), ce qui ne veut pas dire que d'autres substances ne soient pas entraînées.

Le précipité est soigneusement lavé à l'eau chaude, puis séché à 100°. Le dosage du cuivre, par calcination, addition d'acide nitrique et nouvelle calcination, montre que sa composition est la suivante :

Cu : 24,3 % Acide matétannique : 75,7 %

b) Apparition de substances réductrices par hydrolyse :

L'acide matétannique étant un tanin pyrocatéchique, il était probable, a priori, qu'il y aurait par hydrolyse, indépendamment de l'apparition possible de sucre, libération de pyrocatéchine ou d'un dérivé, et augmentation corrélative du pouvoir réducteur.

Nous nous en sommes assurés par une expérience grossière. Une pincée d'acétotannate de cuivre est mise en suspension dans 10 ^{cm3} d'eau distillée :

5 ^{cm3} sont additionnés de 5 ^{cm3} de liqueur de Fehling et portés 3 minutes à l'ébullition : il y a une réduction faible mais nette.

5 ^{cm3} sont hydrolysés 1 heure à 100°, en présence de 1 ^{cm3} SO^4H^2 concentré, neutralisés par CO^3Na^2, puis additionnés de 5 ^{cm3} de liqueur de Fehling et portés 3 minutes à l'ébullition : la réduction est beaucoup plus intense.

Il y a donc, par hydrolyse, augmentation du pouvoir réducteur de l'acide matétannique.

c) Existence d'un sucre dans les substances réductrices apparues par hydrolyse :

Nous avons essayé de résoudre ce problème :

— qualitativement, par la formation d'osazone avec le produit initial, puis le produit hydrolysé.

— quantitativement, en comparant :

— le pouvoir réducteur initial ;

— le pouvoir réducteur total après hydrolyse ;

— le pouvoir réducteur après hydrolyse et élimination des sucres éventuels par la levure de bière ;

— enfin, le pouvoir réducteur, après hydrolyse et élimination, par l'acétate de plomb, des composés phénoliques — en particulier de la pyrocatéchine (Dragendorff et Schlagdenhauffen (13).

Dans ce but, nous avons préparé une suspension d'acétotannate de cuivre : un poids d'acétotannate de cuivre, correspondant à 535 mg. d'acide matétannique, est trituré au mortier avec 2 gr. SO^4Ba fraîchement préparé et parfaitement lavé, puis mis en suspension homogène, à l'aide d'une solution commerciale de silicate de soude, diluée au tiers.

La suspension a été amenée à 50 $\%m^3$ — 1 $\%m^3$ correspond à 10 mg. 7 d'acide matétannique — puis divisée en deux parts :

— 15 $\%m^3$ sont additionnés de 6 $\%m^3$ 4 d'eau distillée (a) : solution témoin, dont 1 $\%m^3$ correspond à 7 mg. 5 d'acide matétannique.

— 35 $\%m^3$ sont additionnés de 7 $\%m^3$ 3 SO^4H^2 concentré, maintenus une heure à l'ébullition, neutralisés par CO^3Ba, versés dans un ballon jaugé de 100 $\%m^3$ et amenés à 100 $\%m^3$ à l'aide d'eau distillée : solution hydrolysée, dont 1 $\%m^3$ correspond à 3 mg. 75 d'acide matétannique hydrolysé.

α - Formation d'osazone :

— 5 $\%m^3$ de solution témoin sont traités, pour éviter toute hydrolyse au cours de la réaction, par 2 $\%m^3$ de solution (b) indiquée par Bertrand (2) et maintenus une heure au bain-marie bouillant.

— 5 $\%m^3$ de solution hydrolysée filtrée, sont traités une heure au

(a) Pour réaliser une dilution analogue à celle que nous prévoyions pour la solution hydrolysée.

(b) Chlorhydrate de phénylhydrazine, 1 gr. ; Acétate de sodium, 1 gr. ; Eau distillée ad., 10 $\%m^3$

bain-marie bouillant, par la solution acétique de phénylhydrazine habituelle (a).

Dans aucun des essais nous n'avons pu caractériser d'osazone ou d'hydrazone.

β - *Pouvoirs réducteurs par la méthode de* BERTRAND :

— *Solution témoin : dosage sur 15* $^{c}/_{m^3}$.

Solution MnO^4K titrée écoulée ..... 1 $^{c}/_{m^3}$ 5

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour la prise d'essai sensiblement ..... 7 mg. 30

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour 100 gr. d'acide matétannique ..... *6 gr. 48*

— *Solution hydrolysée : dosage sur 30* $^{c}/_{m^3}$ (b).

Solution MnO^4K titrée écoulée ..... 7 $^{c}/_{m^3}$ 8

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour la prise d'essai ..... 40 mg. 28

Pouvoir réducteur exprimé en glucose pour 100 gr. d'acide matétannique hydrolysé ..... *35 gr. 77*

— *Solution hydrolysée : dosage sur 30* $^{c}/_{m^3}$ (b) *maintenus 4 jours à 37° en présence 0 gr. 2 de levure de bière :*

Solution MnO^4K titrée écoulée ..... 3 $^{c}/_{m^3}$ 3

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour la prise d'essai ..... 16 mg. 4

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour 100 gr. d'acide matétannique hydrolysé ..... *14 gr. 56*

— *Solution hydrolysée : dosage sur 30* $^{c}/_{m^3}$ (b) *déféqués par 0 gr. 5 d'acétate neutre de plomb, filtrés et ramenés à 30* $^{c}/_{m^3}$ *par lavage du précipité :*

Solution MnO^4K titrée écoulée ..... 4 $^{c}/_{m^3}$ 2

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour la prise d'essai ..... 21 mg.

Pouvoir réducteur exprimé en glucose, pour 100 gr. d'acide matétannique hydrolysé ..... *18 gr. 65*

(a) Phénylhydrazine, 1 gr. ; Acide acétique glacial, 1 gr. ; Eau distillée ad., 10 $^{c}/_{m^3}$.

(b) 30 $^{c}/_{m^3}$ solution + 20 $^{c}/_{m^3}$ solution sodique + 10 $^{c}/_{m^3}$ solution cuivrique, deux fois plus concentrée que la solution habituelle.

γ - *Discussion des résultats :*

Ces essais permettent, tout d'abord, de résoudre partiellement le problème de la recherche et du dosage d'un sucre dans l'acide matétannique.

Il y a, par hydrolyse, augmentation sensible du pouvoir réducteur de cet acide : exprimée en glucose, cette augmentation est de 29 gr. 29 pour 100 gr. de tanin.

Le pouvoir réducteur après hydrolyse, décroissant très fortement sous l'action de la levure, décroissant mais conservant une valeur notable après élimination des composés phénoliques, il y a donc, dans l'acide matétannique, un sucre. Ce sucre, étant fermentescible, est un sucre en C^6 ; nos essais de caractérisation par la phénylhydrazine n'ont pu l'identifier, mais puisque son origine est un tanin, il s'agit très probablement de glucose.

La quantité de sucre réducteur préexistant dans la molécule d'acide matétannique peut se calculer :

— par différence entre le pouvoir réducteur total et le pouvoir réducteur après action de la levure — les deux chiffres exprimés en glucose — : 21 gr. 21 pour 100 gr. d'acide matétannique.

— par le pouvoir réducteur, en glucose, après élimination des dérivés phénoliques par le plomb : 18 gr. 65 pour 100 gr. d'acide matétannique.

Ce deuxième chiffre est vraisemblablement un peu faible, en raison de l'entraînement possible de sucre, par le précipité plombique et nous retiendrons pour le sucre réducteur exprimé en glucose la valeur de 21 gr. pour 100 gr. de tanin.

Dans la molécule d'acide matétannique, sucre et aglycone doivent être liés d'une manière relativement fragile, puisque une hydrolyse d'une heure, libère déjà 21 gr. de sucre réducteur, exprimé en glucose pour 100 gr. de tanin.

Il eut été intéressant, et nous regrettons que le temps nous ait manqué pour le faire, de déterminer par des hydrolyses acides ou diastasiques de durée variable, la limite et la vitesse d'hydrolyse et de fixer ainsi les proportions respectives de sucre et d'aglycone et la solidité de leur liaison.

En première approximation, nous pouvons cependant admettre que la molécule de tanin est constituée par 21 % d'un sucre — exprimé en glucose et qui est probablement du glucose — et par 79 % d'un aglycone de nature phénolique, dont le pouvoir réducteur, exprimé en glucose, est 14 gr. 50 pour 100 gr. d'acide matétannique, de 18 gr. 35 pour 100 gr. d'aglycone.

Les essais précédents permettent d'autre part de déterminer la part qui revient à l'acide matétannique dans le pouvoir réducteur du maté :

100 gr. de tanin ont initialement un pouvoir réducteur, exprimé en glucose, égal à 6 gr. 50.

100 gr. de tanin après hydrolyse ont un pouvoir réducteur, exprimé en glucose, égal à 35 gr. 77.

5° Conclusion :

Confirmant les données antérieures, nos recherches nous permettent, au total, de considérer l'acide matétannique, comme un tanin catéchique non phloroglucique.

Il présente les réactions habituelles des tanins, précipitation de la gélatine en particulier, et des tanins catéchiques — sa précipitation à l'état de tannoforme étant cependant incomplète, même en présence d'un très grand excès de formol et d'acide chlorhydrique. Il réduit la liqueur de Fehling.

Il est constitué par un sucre en C^6 — probablement du glucose — à raison d'au moins 21 % et par un aglycone de nature phénolique, contenant de l'acide chlorogénique. Sucre et aglycone sont réunis par une liaison relativement fragile.

III. — Dosage :

Les méthodes proposées pour le dosage des tanins sont extrêmement nombreuses. On utilise en effet :

— des méthodes pondérales, basées sur la précipitation des tanins par un sel métallique — acétate de plomb, acétate de cuivre, chlorure d'étain, acétate de zinc ammoniacal, acétate ferrique — ou par un composé organique : formol, gélatine, émétique ou alcaloïde, comme la cinchonine.

— des méthodes basées sur l'absorption d'oxygène libre par le tanin en milieu potassique.

— des méthodes volumétriques basées sur les propriétés réductrices des tanins vis-à-vis du permanganate de potassium, du chlorure de chaux, de l'acide iodique, de l'iode.

— des méthodes basées sur l'absorption des matières tannantes par la poudre de peau.

— des méthodes mixtes avec, dans un premier temps, précipitation à l'état de tannate de zinc ou de tannoforme et oxydation dans un deuxième temps du tanin ainsi isolé, par le permanganate de potassium ou le mélange argentosulfochromique.

— des méthodes colorimétriques.

L'abondance même de ces méthodes montre, a priori, que l'on ne doit en attendre ni une grande précision, ni une facile généralisation. Nombre de ces méthodes nécessitent d'ailleurs l'établissement à l'avance d'un facteur propre au tanin envisagé.

Nous avons opéré deux séries de dosage :

— Sur la solution B' (page 23) obtenue au cours des épuisements successifs : la solution B obtenue par épuisement à l'alcool méthylique de 100 gr. de maté, précédemment épuisés par la benzine, est amené à 1.000 $^{c}/_{m^3}$ par l'alcool méthylique. 900 $^{c}/_{m^3}$ de cette solution B sont évaporés à sec, puis repris par l'eau. Après filtration, on amène à 500 $^{c}/_{m^3}$ et on obtient la solution B'.

Cette solution B' peut contenir :

— des sels minéraux ;
— des tanins ;
— des acides organiques ;
— des alcaloïdes et des glucosides ;
— des pigments ;
— des sucres ;
— des résines.

1 $^{c}/_{m^3}$ de cette solution correspond à 0 gr. 18 de maté.

— Sur des macérations aqueuses de drogue.

1° Dosages sur la solution B' :

Méthode de Jean modifiée par Boudet (3) :

Mode opératoire :

La solution en essai est mise en contact pendant deux heures, en flacon clos, à froid et à l'obscurité, avec un volume connu en excès de liqueur d'iode N/30. Après 2 heures, on titre l'excès d'iode, par l'hyposulfite de sodium N/30, en présence d'empois d'amidon.

1 gr. d'iode correspond à 1 gr. 137 de gallotanin.

Essais :

Dans un essai préliminaire nous avons mis en contact :

10 $^{c}/_{m^3}$ de solution B' + 10 $^{c}/_{m^3}$ de solution I N/30.

$S^2O^3Na^2$ nécessaire = O $^{c}/_{m^3}$ 3.

Nous avons alors dans deux essais définitifs mis en contact :

10 $^{c}/_{m^3}$ de solution B' + 20 $^{c}/_{m^3}$ I N/30.

$S^2O^3Na^2$ N/30 nécessaire : Essai 1..... 6 $^{c}/_{m^3}$ 2
Essai 2..... 6 $^{c}/_{m^3}$ 2
Moyenne ... 6 $^{c}/_{m^3}$ 2
I N/30 réduit .. 13 $^{c}/_{m^3}$ 8

Gallotanin de 10 $^{c}/_{m^3}$ solution B' :

$$13{,}8 \times 4 \text{ mg. } 23 \times 1{,}137 = 66 \text{ mg. } 38$$

Gallotanin pour 100 gr. de maté :

$$\frac{66 \text{ mg. } 38 \times 100}{18} = 3 \text{ gr. } 68.$$

Méthode pondérale à l'acétate de zinc Allen (1) :

Mode opératoire :

La solution en essai est traitée par l'acétate de zinc ammoniacal. On filtre sur filtre taré, sèche et pèse. On incinère alors dans un creuset taré. La différence de poids entre le précipité sec et l'oxyde de zinc résultant de la calcination, représente le poids du tanin.

Essai :

Nous avons utilisé pour la précipitation une technique analogue à celle qu'utilisent Gillot et Cordebard (15) pour séparer les tanins en vue de l'oxydation argentosulfochromique.

20 $^{c}/_{m^3}$ de solution B' sont additionnés de 20 $^{c}/_{m^3}$ du réactif acéto-zincique de Gillot et Cordebard (voir page 57). Après 24 heures de repos, on filtre sur filtre taré, puis lave par 80 $^{c}/_{m^3}$ d'eau ammoniacale à 5 % (5 $^{c}/_{m^3}$ d'ammoniaque pure pour 100 gr. d'eau distillée).

Nous avons jugé inutile de continuer le dosage, le précipité de tannate de zinc se dissolvant manifestement au cours du lavage.

Méthode pondérale au formol :

Mode opératoire :

Nous avons utilisé une technique calquée sur celle de Gillot et Cordebard, pour la précipitation des tanins catéchiques, en vue de leur oxydation argentosulfochromique.

Cette méthode s'applique uniquement aux tanins catéchiques et nos essais qualitatifs ont montré qu'elle devait, dans le cas de l'acide matétannique, donner des résultats trop faibles.

Dans une fiole on introduit 50 $^{c}/_{m^3}$ de solution B', 25 $^{c}/_{m^3}$ de formol à 40 % et 12 $^{c}/_{m^3}$ 5 d'HCl concentré. On adapte à la fiole un réfrigérant ascendant et on porte à l'ébullition pendant 30 minutes.

On décante sur un filtre taré et lave, par décantation, 4 ou 5 fois le précipité de tannoforme avec chaque fois 50 $^{c}/_{m^3}$ d'eau bouillante. On entraîne alors le précipité sur le filtre et lave à l'eau bouillante.

On sèche le précipité à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

Résultats :

Tannoforme de 50 $^{c}/_{m^3}$ solution B' = 0 gr. 265.

$$\text{Tannoforme pour 100 gr. de maté} = \frac{0 \text{ gr. } 265 \times 100}{9} = 2 \text{ gr. } 94.$$

Pesée de l'extrait sec après précipitation de tanin :

Mode opératoire :

— Dans un premier temps, on détermine l'extrait sec à 100° de 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution B'.

— Dans un deuxième temps, on précipite à 100° le tanin de 20 $^{c}/_{m^3}$ de solution B' par 20 $^{c}/_{m^3}$ de réactif acétozincique, et on maintient l'ébullition pendant 5 minutes. On filtre et lave le précipité par 60 $^{c}/_{m^3}$ d'eau chaude.

On précipite alors l'excès de zinc, en portant le filtrat à l'ébullition, ajoutant 5 $^{c}/_{m^3}$ d'acide acétique, et faisant passer un courant d'H^2S pendant 10 minutes.

On filtre dans une fiole tarée, lave le précipité par 60 $^{c}/_{m^3}$ d'eau chaude, puis évapore le filtrat à l'étuve, jusqu'à poids constant.

— La différence de poids entre l'extrait sec total et l'extrait sec débarrassé du tanin, représente le poids du tanin.

Résultats :

— Extrait sec de 20 $^{c}/_{m^3}$ solution B : 0 gr. 484.

— Extrait sec de la solution B' pour 100 gr. maté :

$$\frac{0 \text{ gr. } 484 \times 100}{3{,}6} = 13 \text{ gr. } 44.$$

— Extrait sec de 20 $^{c}/_{m^3}$ solution B' après précipitation tanin :

Premier dosage ..... 0 gr. 383
Deuxième dosage ..... 0 gr. 383
Moyenne ..... 0 gr. 383

— Extrait sec de la solution B' après précipitation tanin pour 100 gr. maté :

$$\frac{0 \text{ gr. } 383 \times 100}{3{,}6} = 10 \text{ gr. } 64$$

— Tanin pour 100 gr. maté ..... = 2 gr. 80

Méthode Caspeni-Sisley :

Principe :

— La solution de tanin est traitée par une solution d'acétate de zinc ammoniacal. Il se précipite du tannate de zinc. Ce précipité est lavé, mis en solution dans SO^4H^2 dilué. On titre par MnO^4K N/10. en présence de carmin d'indigo.

1 %m³ MnO^4K N/10 correspond à mg. 155 d'acide tannique.

— Nous avons utilisé le mode opératoire indiqué par Deniges (11), pour le dosage des principes astringents du vin.

A 20 %m³ de vin, on ajoute un égal volume de la solution d'acétate de zinc ammoniacal (a).

Il se précipite une combinaison insoluble des matières astringentes du vin avec le zinc ; on fait bouillir pendant 5 minutes et, après refroidissement, on ajoute 400 %m³ d'eau distillée. On porte à nouveau le liquide à l'ébullition, on laisse reposer et on décante aussi complètement que possible, en ayant soin de ne pas laisser écouler de parcelles de précipité. Ce lavage est répété trois fois.

Le résidu ultime est additionné de 200 %m³ d'eau et, en agitant, de 5 %m³ de SO^4H^2 pur, qui dissout le précipité ; on chauffe le liquide vers 60-70° et on y verse du caméléon N/10, 5 gouttes par 5 gouttes, en agitant constamment. Au début, le liquide se décolore rapidement ; mais, quand on approche du terme de la réaction, la couleur rosée disparaît lentement. On s'arrête lorsque la liqueur prend une teinte jaune rougeâtre et se trouble.

Résultat :

Nous avons fait ce dosage sur 20 %m³ de solution B'. Notons qu'après précipitation du tanin et lavage du précipité, l'addition de SO^4H^2 donne une coloration rouge due à la formation de phlobaphène, coloration qui disparaît par addition de permanganate.

Nous avons ajouté MnO^4K N/10 jusqu'à coloration rose persistant 30 secondes. Le terme de la réaction est d'ailleurs difficile à saisir.

MnO^4K N/10 nécessaire : 32 %m³ 27.

(a) Acétate de zinc cristallisé : 27 gr.
Ammoniaque : 80 %m³.
Eau distillée q. s. p. : 1.000 %m³.

Gallotanin des 20 $^{c}/_{m^3}$ solution B' :

$$32,27 \times 4,155 = 134 \text{ mg. } 08.$$

Gallotanin pour 100 gr. maté :

$$\frac{134 \text{ mg. } 08 \times 100}{3,6} = 3 \text{ gr. } 72.$$

Le résultat exprimé en gallotanin doit être très proche du chiffre en acide matétannique.

D'après Gunther (cf. Dragendorff (13), en effet, la même quantité d'oxygène, oxyderait respectivement 32,5 parties de tanin de noix de galle et 34 parties de tanin de café. Si l'on tient compte de cette correction, la teneur en acide matétannique serait de 3 gr. 88 pour 100 gr. de maté.

2° Dosages sur des macérations aqueuses de Maté :

Méthode pondérale à l'acétate de cuivre :

Principe :

Le principe de ce dosage est indiqué par Dragendorff et Schlagdenhauffen (13).

La solution en essai est traitée par l'acétate de cuivre. On filtre sur filtre taré, sèche et pèse. On incinère dans un creuset taré. La différence de poids entre le précipité sec et l'oxyde de cuivre, résultant de la calcination, représente le poids du tanin.

Mode opératoire :

— Nous nous sommes inspirés du procédé qu'indique Herail (18) pour le dosage du tanin dans le thé, mais nous avons dû le modifier.

Dans cette technique, en effet, le précipité d'acétotannate de cuivre, séché, est calciné sans avoir été pesé. On obtient le poids du tanin de la prise d'essai, en multipliant le poids d'oxyde de cuivre, par un facteur propre au tanin du thé : 1.3061.

— On épuise 2 gr. de substance à trois reprises par 100 $^{c}/_{m^3}$ d'eau distillée, pendant 24 heures chaque fois. On réunit les liqueurs, porte à l'ébullition et ajoute 30 $^{c}/_{m^3}$ d'une solution d'acétate de cuivre à 1/30. Il se forme un précipité d'acéto-tannate de cuivre, on filtre après 24 heures et lave le précipité à l'eau chaude.

Modifiant alors le procédé, nous avons utilisé un filtre taré et séché le précipité jusqu'à poids constant.

Ensuite seulement nous avons calciné le précipité dans un creuset taré. Après refroidissement, nous avons humecté avec quelques gouttes d'acide nitrique, évaporé doucement l'excès d'acide et calciné. Il reste de l'oxyde de cuivre bien pur. On pèse et l'augmentation de poids donne le poids d'oxyde de cuivre.

Résultats :

Acétotannate de cuivre de 2 gr. maté..... 0 gr. 329
Oxyde de cuivre de 2 gr. maté..... 0 gr. 100
Tanin de 2 gr. maté ..... 0 gr. 229
Tanin pour 100 gr. maté = $\frac{0{,}229 \times 100}{2}$..... 11 gr. 45

Méthode pondérale à l'acétate de zinc :

Mode opératoire :

Nous avons utilisé un mode opératoire identique à celui que nous avons décrit page 69.

Nous avons pris 100 $^{m}/_{m^3}$ de solution T (voir page 56), représentant 3 gr. de maté, et des quantités proportionnelles des autres réactifs. Nous n'avons pas constaté de dissolution du précipité d'acétotannate de zinc, au cours du lavage par l'eau ammoniacale.

Le précipité séché et pesé a été calciné dans un creuset taré, humecté d'acide nitrique, calciné à nouveau et pesé.

Résultats :

Acétotannate de zinc de 3 gr. maté..... 0 gr. 269
Oxyde de zinc de 3 gr. maté..... 0 gr. 153
Tanin de 3 gr. maté ..... 0 gr. 106
Tanin pour 100 gr. maté = $\frac{0{,}106 \times 100}{3}$..... 3 gr. 87

Méthode pondérale au formol :

Mode opératoire :

Nous avons suivi la technique exposée page 69. Nous sommes partis de 100 $^{m}/_{m^3}$ de solution T (voir page 56), représentant 3 gr. de maté, et de quantités proportionnelles des autres réactifs.

Résultats :

Tannoforme de 3 gr. maté..... 0 gr. 163
Tannoforme pour 100 gr. maté : $\frac{0{,}163 \times 100}{3}$..... 5 gr. 43

3° Discussion des résultats :

Le tableau suivant résume les teneurs en tanin obtenues pour 100 gr de maté par les diverses méthodes :

— Essais sur la solution B' :

Méthode Jean modifiée par Boudet en gallotanin	3 gr. 69
Méthode au formol	2 gr. 94
Méthode à l'acétate de zinc ammoniacal	Imp.
Pesée de l'extrait sec, après précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal	2 gr. 80

Méthode Caspeni-Sisley :

— en gallotanin	3 gr. 72
— en acide matétannique	3 gr. 88

— Essais sur des macérations aqueuses :

Méthode à l'acétate de cuivre	11 gr. 45
Méthode à l'acétate de zinc ammoniacal	3 gr. 87
Méthode au formol	5 gr. 43

— Les résultats obtenus, remarquablement discordants, permettent de comprendre la diversité des évaluations que l'on trouve dans la littérature, et apportent, en raison de leur discordance même, un certain nombre d'enseignements.

La comparaison, tout d'abord, des chiffres obtenus sur la solution B' — solution alcoolique B évaporée et reprise par l'eau — et sur des macérations aqueuses, montre une nette infériorité des premiers.

Cette infériorité pourrait s'expliquer, en partie, par une dissolution incomplète des tanins, au moment de la reprise par l'eau de l'extrait sec alcoolique B, pour préparer la solution B'.

En effet, l'extrait sec de la solution alcoolique B, traité par 10 parties d'eau distillée pour 1 partie de maté initial, donne une fraction soluble de :

14 gr. 68 pour 100 gr. de maté.

L'extrait sec de la solution B', après évaporation de la solution B et reprise par 5,5 parties d'eau pour 1 partie de maté initial, est seulement de :

13 gr. 44 pour 100 gr. de maté.

1 gr. 24 de substance soluble dans l'eau ne passe donc pas dans la solution B'.

Mais en admettant même que cette différence de 1 gr. 24 représente uniquement du tanin — et cela est impossible, le résidu B' de la reprise par l'eau de l'extrait alcoolique B ne contenant aucun oside (voir page 50) — elle ne peut suffire à expliquer l'écart entre les résultats sur la solution B' et sur les macérations aqueuses. Cet écart, en effet, pour une même méthode, la méthode au formol, est de 2 gr. 49.

Allen (1), par ailleurs, dans sa méthode des dissolvants successifs, admet une solubilisation complète des substances solubles dans l'eau de l'extrait alcoolique B, par l'addition de 4 parties d'eau pour 1 partie de drogue initiale, proportion d'eau nettement inférieure à celle que nous avons utilisée.

Au total, le dosage de l'acide matétannique sur des macérations aqueuses, introduit une très grave cause d'erreur par excès, due probablement à la précipitation simultanée de tanin, matières pectiques, gommes et protides.

— D'autre part, les méthodes pondérales ou volumétriques, basées sur une précipitation par l'acétate de zinc ammoniacal, qui donne un précipité d'acétotannate de zinc soluble et la méthode au formol, qui donne un précipité incomplet, entraînent pour le dosage de l'acide matétannique, une erreur par défaut, tout au moins dans les conditions habituelles de précipitation.

Enfin, la méthode iodométrique directe, même sur une solution provenant d'un épuisement alcoolique, donne une erreur par excès due à l'oxydation simultanée des tanins, des sucres et des phénols.

4° Conclusion :

Le problème du dosage de l'acide matétannique est entièrement à reprendre.

Nos expériences précisent un certain nombre de causes d'erreurs de ce dosage : erreur par excès pour le dosage dans les macérations aqueuses, erreur par défaut pour les dosages par l'acétate de zinc ammoniacal et le formol, erreur par excès pour le dosage direct à l'iode.

Elles permettent, en outre, de considérer comme très proche de la réalité, une teneur de 3 gr. à 3 gr. 50 de cet acide pour 100 gr. de maté en essai.

CONCLUSION

Le maté contient un tanin, l'acide matétannique.

C'est un tanin catéchique, non phloroglucique, réducteur et présentant les réactions générales des tanins et des tanins catéchiques.

Il est constitué par au moins 21 % d'un sucre en C^6, lié par une liaison relativement fragile à un aglycone de nature phénolique, contenant de l'acide chlorogénique.

Aucune méthode ne le dose d'une manière satisfaisante.

Cependant, le maté semble en contenir de 3 gr. à 3 gr. 50 %.

CHAPITRE III

LES SAPONINES

DÉFINITION

On groupe sous le nom de saponosides, ou saponines, des substances hétéroglucosidiques, extraites de certains végétaux, substances dont les solutions aqueuses moussent fortement par agitation et possèdent des propriétés émulsionnantes énergiques.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES CONSTITUTION ET CLASSIFICATION

Les saponines sont des substances généralement amorphes, inodores, mais à propriétés sternutatoires très marquées, possédant une saveur amère.

Presque toutes les saponines sont dispersibles dans l'eau. Elles sont habituellement solubles dans les alcools absolus, éthylique et méthylique bouillants, mais précipitent au refroidissement. Solubles dans l'alcool dilué, elles sont insolubles dans la benzine.

Les solutions aqueuses précipitent par les deux acétates de plomb, ou par l'acétate basique seul. A l'inverse des tanins, elles ne sont pas précipitables par l'acétate de zinc ammoniacal.

Les solutions aqueuses sont colloïdales et dialysent très difficilement.

Certaines saponines exercent une action hémolytique nette, alors que d'autres en sont dépourvues. Ce sont des poisons protoplasmiques.

Soumises à l'action des agents hydrolysants, les saponines donnent des sucres variés et un aglycone, que l'on dénomme sapogénine. Les sucres les plus couramment obtenus sont le glucose, le galactose, l'arabinose, le rhamnose. Les sapogénines, non saturées pour la plupart, possèdent des fonctions alcools et des groupes acides. Ce sont des dérivés polycycliques se rattachant aux terpènes.

Kobert distingue deux grands groupes de saponines, qu'il sépare par sa méthode dite au plomb :

1° Les saponines acides. Elles possèdent une réaction acide, sont insolubles dans l'eau et peu toxiques. Elles précipitent par les deux acétates plombiques ;

2° Les saponines neutres ou sapotoxines. Elles sont pourvues d'une réaction neutre, sont solubles dans l'eau et possèdent des propriétés nécrosantes et hémolytiques. Elles précipitent par l'acétate basique de plomb seul.

RECHERCHES ANTÉRIEURES SUR LA SAPONINE DU MATÉ

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un seul travail, traitant de la saponine du maté : la thèse de Mlle Senglet (30). L'auteur note l'existence dans le maté d'une saponine très thermolabile, existant en très petite quantité.

RECHERCHES PERSONNELLES SUR LA SAPONINE DU MATÉ

Nous nous sommes limités à la recherche qualitative d'une saponine dans le maté dont nous disposions.

Production de mousse par agitation des solutions aqueuses :

La solution B' (voir page 23) moussant abondamment par agitation, nous avons voulu avoir une représentation plus précise du phénomène. Dans ce but, nous avons utilisé une technique analogue à celle que l'on emploie pour le dosage des saponines pures ,en déterminant le chiffre mousse.

Le chiffre mousse = indice mousse, représente la dilution de saponine pure dans l'eau distillée, nécessaire pour obtenir, par agitation de 10 $^{c}/_{m^3}$ de solution dans une éprouvette de 16 $^{c}/_{m^3}$, une mousse persistante, de 1 $^{c}/_{m}$ de hauteur, après 15 minutes. Ce chiffe mousse, généralement très élevé, varie considérablement avec les saponines envisagées.

L'indice mousse de la solution B' est de 20.

1 $^{c}/_{m^3}$ de solution B' représentant 0 gr. 18 de maté, l'indice mousse du maté est donc :

$$20 \times \frac{1}{0{,}18} = 110$$

Action de SO^4H^2 concentré :

— L'acide sulfurique concentré développe en présence des saponines une coloration violette.

Nous avons opéré sur l'extrait sec de la solution B', après précipitation du tanin (voir page 70). Cet extrait sec est donc obtenu par épuisement à l'alcool méthylique du maté précédemment épuisé par la benzine, évaporation de la solution alcoolique, reprise par l'eau de l'extrait, précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal, élimination du zinc en excès et évaporation.

L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré donne une coloration violacée.

Action de $FeCl^3$:

Le perchlorure de fer, agissant sur une solution alcoolique de saponine, produit une coloration violette.

Nous avons opéré sur la solution obtenue par l'action de 10 $^{c}/_{m^3}$ d'alcool à 90° sur l'extrait sec de la solution B', après précipitation du tanin — voir supra — agitation et filtration.

L'addition à cette solution de 10 gouttes de perchlorure de fer donne une coloration violette.

Pouvoir hémolytique des solutions aqueuses isotoniques :

Nous avons essayé de caractériser la saponine du maté par une action hémolytique.

Pour cela, nous avons suivi un mode opératoire calqué sur celui qu'indiquent Wattiez et Sternon pour le dosage des saponines, par détermination de l'indice hémolytique.

Nous avons préparé une solution de maté à 1 %, dans le sérum physiologique à 9 pour mille, par macération à froid pendant 24 heures et filtration.

D'autre part, nous avons réalisé une suspension d'hématies de bœuf, déplasmatisées et lavées, à 20 % dans le sérum physiologique.

Nous avons mesuré la résistance globulaire des hématies utilisées par la méthode qu'indique Calmette (6) :

Résistance globulaire minimum	0,72
Résistance globulaire maximum	0,48

Nous disposions donc d'hématies particulièrement fragiles.

Dans un tube à hémolyse, nous avons alors placé 0 $^{c}/_{m^3}$ 2 de suspension d'hématies et 1 $^{c}/_{m^3}$ 8 de solution de maté.

Après 20 heures de contact à la température ordinaire, nous n'avons constaté aucun début d'hémolyse.

— La saponine du maté n'est donc pas hémolytique.

Conclusion :

La production d'une mousse abondante par agitation des solutions aqueuses de maté, les colorations obtenues par l'acide sulfurique et le perchlorure de fer, confirment la présence d'une saponine dans le maté.

Le chiffre mousse étant, pour le maté en essai, égal à 110 seulement, cette saponine doit, ou bien se trouver en très petite quantité, ou bien avoir un chiffre mousse extrêmement faible.

Cette saponine, d'autre part, ne présente aucune action hémolytique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les glucides que nous avons pu isoler et doser dans le maté commercial demi-torréfié en essai, se répartissent ainsi :

— Oses :

Rhamnose, glucose et fructose, exprimés en glucose ..... 0 gr. 80 %

— Osides :

Holosides :

α Holoside probablement saccharose, exprimé en saccharose ..... 0 gr. 30 %

Amidon ..... 1 gr. 38 %

Cellulose ..... 15 à 18 %

Hétérosides :

Acide matétannique ..... 3 gr. à 3 gr. 50 %

Nous n'avons pu résoudre le problème de la présence et du dosage des matières pectiques et des gommes.

Nous avons mis en évidence une substance soluble dans la benzine, hydrolysable en donnant une substance réductrice qui, évaluée en glucose, représente 0 gr. 400 % de maté et qui semble un hétéroside.

Nous avons étudié plus particulièrement l'acide matétannique, tanin catéchique, non phloroglucique, réducteur et présentant les réactions générales des tanins et des tanins catéchiques. Ce tanin est constitué par au moins 21 % d'un sucre en C^6, lié par une liaison relativement fragile, à une aglycone de nature phénolique, contenant de l'acide chlorogénique. Nous avons constaté qu'aucune méthode ne le dosait correctement et observé un certain nombre des causes d'erreurs de son dosage.

Nous avons retrouvé la présence d'une saponine, ou existant en très petite quantité, ou possédant un chiffre mousse extrêmement faible. Cette saponine ne présente aucune action hémolytique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Allen. — Commercial organic Analysis London, 1924-1928.

(2) Bertrand et Thomas. — Guide pour les manipulations de Chimie biologique, Dunod, Paris

(3) Boudet. — Bull. Soc. Chim., 1906, t. 35, p. 760, d'après Lebeau et Courtois (23).

(4) Brown. — New Bulletin, 1892. D'après Ph. Ztg. 1897, p. 631.

(5) Cazeneuve. — Comptes rendus 124 (1897), p. 1458.

(6) Calmette, Nègre et Boquet. — Manuel technique de microbiologie et Sérologie. Masson, Paris, 1933.

(7) Charles. — Brit. med. jour., 1890, p. 203.

(8) Cristol. — Précis de Chimie Biologique Médicale. Masson, Paris, 1939.

(9) D'après Czapek. — Biochemie der Pflanzen. Fischer, Iena, 1921, III, p. 495.

(10) D'Arsonval et Couty. — J. P. C., 1881, p. 270.

(11) Deniges, Chelles et Labat. — Précis de chimie analytique, 6e édition, Masson, Paris, 1930.

(12) Dirrheimer. — Thèse Doctorat Pharmacie, Strasbourg, 1930.

(13) Dragendorff et Schlagdenhauffen. — Analyse chimique des végétaux, Dunod, Paris, 1885.

(14) Freudenberg. — Ber. Chem. Ges., 1920, 53, p. 232.

(15) Gillot, Cordebard et Y. Tucakov. — Titrage volumétrique des tanins par le mélange chromique. Bull. Sciences Pharm., 1931, N° 3, p. 137-141.

(16) Gorter. — Lieb Ann. 1908, 358, p. 327 ; 1910, 379, p. 110.

(17) Guillaume et P. Weil. — Les matières pectiques. Revue Scientifique, 1938, N° 8, p. 319-331.

(18) Herail. — Traité de matière médicale, 3e édit. Baillière, Paris, 1927.

(19) Hlasiwetz. — Ann. d. Chem. u. Pharm., 1867, p. 22.

(20) Jurgens. — Notizbl. Bot. Gart. u. Mus. Berlin, 1897, N° 11.

(21) Katz. — Centralbl. f. Natur. u. Genussm. Chemie, 1896, Heft, 16.

(22) Konig. — D'après Siedler, voir 30.

(23) Lebeau et Courtois. — Traité de Pharmacie chimique, Masson, Paris, 1938, p. 1845-1865.

(24) Kunz-Krause. — Archiv. der Pharmacie, 1893, p. 203.

(25) Losener. — Berichte d. Pharm. Ges., 1896, p. 203.

(26) Menier. — J. P. C., Mars 1869.

(27) Monin. — Les nouveaux remèdes, 1896.

(28) Naguib. — Thèse Doctorat Pharm. Strasbourg, 1940.

(29) Polonovski et Lespagnol. — Eléments de chimie organique biologique, Masson, Paris, 1934.

(30) Senglet (Mlle). — La mélanogénèse chez quelques plantes d'un intérêt pharmaceutique. Thèse Doct. Un. Genève (Pharm.), 1929, d'après B. S. P., 1929 Août-Septembre, p. 512.

(31) Siedler. — Berichte der Pharm. Ges., 1898, VIII, p. 128.

(32) Strauch. — Durch Ph. Zeitschr f. Russl. XI, 1867, p. 562.

(33) Tischmacher. — Thèse Doctorat Pharm. Strasbourg, 1934.

(34) Trommsdorf. — Ann. d. Pharm., XVIII, 89.

(35) Wattiez-Sternon. — Eléments de chimie végétale. Masson, Paris, 1935.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS 9

INTRODUCTION 11

Première Partie

DROGUE ET TECHNIQUE GÉNÉRALE UTILISÉES. — DONNÉES PRÉLIMINAIRES 19

Chapitre I. — La drogue utilisée 19

Chapitre II. — Technique générale utilisée 21

Chapitre III. — Données préliminaires 26

Deuxième Partie

LES OSES 27

Chapitre I. — Recherches qualitatives 28

Chapitre II. — Recherches quantitatives 34

Troisième Partie

LES OSIDES 35

Section I . — Recherche générale des osides 36

Section II. — Les holosides 39

Chapitre I. — Les holosides cristallisables 40

Chapitre II. — Les polyosides 42

Section III. — Les hétérosides 48

Chapitre I. — Recherche d'hétérosides solubles dans la benzine, ou solubles dans l'alcool méthylique et insolubles dans l'eau..... 49

Chapitre II. — Les tanins 52

Chapitre III. — Les saponines 77

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 81

BIBLIOGRAPHIE 82

IMPRIMERIES PAUL VALLIER, CLERMONT-FERRAND-PARIS

Vu, Clermont-Ferrand, le 17 Mars 1941.

Le Président du Jury,

A. SARTORY.

Vu et Approuvé :

Clermont-Ferrand, le 14 Mai 1941.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

A. SARTORY.

Vu et Permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 15 Mai 1941.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conesil de l'Université,

Pour le Recteur :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

A. DANJON.